N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

CLAUDETTE BOIS

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

STRUCTURE CRISTALLINE DES CRESOLS

soutenue le 03 OCT. 1973 devant la commission d'examen :

MM H. BRUSSET — Président

J. LEFEBVRE

MMES H. GILLIER-PANDRAUD — Examinateurs

C. PASCARD

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

CLAUDETTE BOIS

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

STRUCTURE CRISTALLINE DES CRESOLS

soutenue le **devant la commission d'examen :**

MM H. BRUSSET **Président**

J. LEFEBVRE

MMES H. GILLIER-PANDRAUD } **Examinateurs**

C. PASCARD

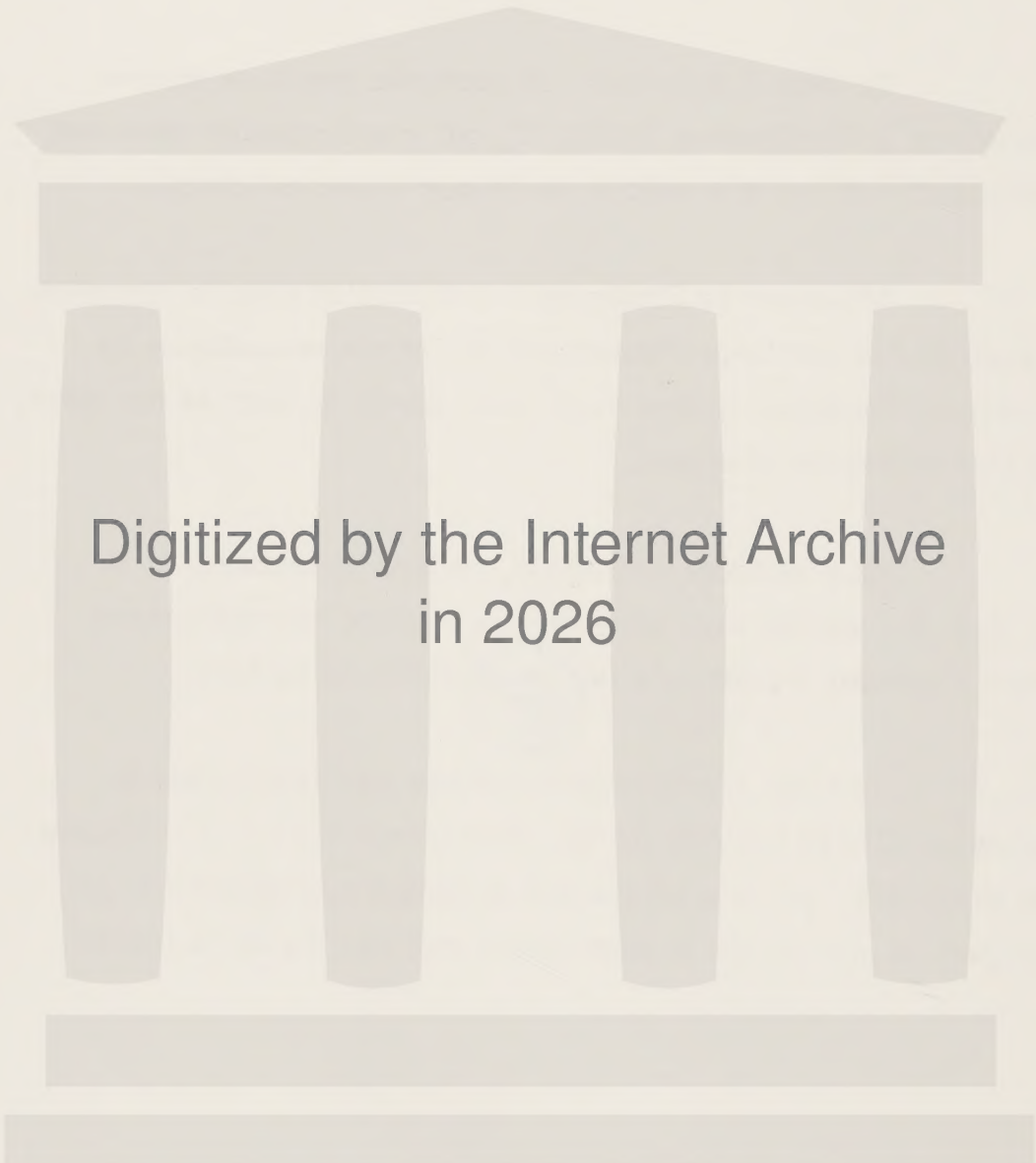
UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur le Professeur BRUSSET, qui m'a accueillie dans son laboratoire et qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Monsieur le Professeur LEFEBVRE sous la direction de qui j'ai le privilège d'enseigner la Chimie en maîtrise de Sciences Physiques a bien voulu faire partie du jury de ma thèse, je l'en remercie vivement.

Que Madame PASCARD, Maître de recherches au C.N.R.S., veuille bien accepter ma sincère reconnaissance pour l'honneur qu'elle m'a fait de participer à ce jury.

Je tiens à rendre un hommage tout particulier à Madame GILLIER-PANDRAUD, Professeur à l'U E R médicale de BOBIGNY, qui m'a initiée aux techniques radiocristallographiques et m'a guidée et encouragée tout au long de ce travail.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0164

TABLE DES MATIERES

Introduction 1

CHAPITRE I - Structure du para-crésol à température ambiante et à -130° C.

A/ Etude à température ambiante 3

I - Données cristallographiques élémentaires 3

II - Détermination de la structure 4

1) Etude de la fonction de Patterson P (V, W) 4

2) Etude à 3 dimensions 8

3) Affinement de la structure 10

B/ Etude à basse température 10

I - Etude expérimentale 10

II - Affinement de la structure et localisation des atomes d'hydrogène 11

III - Description de la structure 13

1) Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique 13

2) Calcul des plans moyens des molécules 18

3) Calcul des distances et des angles 22

4) Interactions moléculaires 22

IV - Comparaison entre les résultats à -130° C et à température ambiante 22

CHAPITRE II - Structure de l'ortho-crésol

I - Caractères cristallographiques élémentaires 29

1) Formation des cristaux 29

2) Enregistrements 29

3) Résultats 31

4) Mesure et corrections des intensités 32

II - Détermination de la structure 33
1) Etude à deux dimensions 33
2) Etude à trois dimensions 38
3) Affinement de la structure et localisation des atomes d'hydrogène 39

III - Description de la structure 41
1) Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique 41
2) Plans moléculaires 46
3) Distances interatomiques et angles de valence ... 46
4) Liaisons hydrogène 51

CHAPITRE III - Structure du méta-crésol

I - Caractères cristallographiques élémentaires 52
1) Formation des cristaux 52
2) Paramètres et groupe spatial 53
3) Densité et contenu de la maille 53

II - Résolution de la structure 54
1) Principe 54
2) Création des informations statistiques E ($\vec{H}$) 55
3) Application du programme MULTAN 57
4) Calcul de série E 58
5) Affinement de la structure et localisation des atomes d'hydrogène 60

III - Description de la structure 62
1) Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique 62
2) Equations des plans moléculaires 62
3) Distances interatomiques et angles de valence ... 68
4) Liaisons hydrogène 68

CHAPITRE IV - Comparaison entre différentes structures organiques semblables.

I - Angles et liaisons intramoléculaires. Géométrie du noyau benzénique 77

II - Liaisons hydrogène 86

1) Géométrie de la liaison hydrogène 86

2) Différents types d'association par pont hydrogène 91

CONCLUSION 93

INTRODUCTION

L'étude structurale des crésols entre dans le cadre d'une recherche effectuée au Laboratoire de Chimie Systématique sur les composés de solvatation formés par divers sels avec des solvants organiques et sur les phénomènes d'association des molécules de solvant entre elles.

L'étude de ces associations à l'état solide est conduite par détermination de la structure cristalline aux R X.

Pour les premières structures entreprises, en particulier pour le p-crésol, les enregistrements ont été faits à température ambiante, mais les phénomènes d'agitation thermique prennent une importance considérable car ces composés sont alors peu éloignés de leur point de fusion.

On ne pouvait donc espérer obtenir une structure précise et il est apparu indispensable de travailler à basse température. En abaissant fortement celle-ci on devait augmenter la précision sur les positions des atomes dans la maille, donc sur les distances interatomiques et les angles de valence qui s'en déduisent. En outre, parmi tous les atomes, l'hydrogène est celui dont l'agitation est la plus accentuée; l'abaissement de la température devait permettre de le localiser. En particulier, la localisation des atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles, rendait possible une étude plus approfondie des liaisons hydrogène. L'o-crésol a été étudié à -30° C à l'aide d'un dispositif mis au point au Laboratoire, puis le p-crésol a été repris, ainsi que le m-crésol à -130° C, à l'aide d'un dispositif plus perfectionné.

Notre exposé comprendra donc la description des structures des 3 crésols; dans la dernière partie, nous comparerons nos résultats à ceux rencontrés dans la littérature pour d'autres phénols en ce qui concerne l'établissement des liaisons hydrogène et pour d'autres dérivés substitués du benzène en ce qui concerne les déformations du noyau benzénique.

CHAPITRE I

STRUCTURE DU PARA-CRESOL A TEMPERATURE AMBIANTE ET à -130° C

A/ ETUDE A TEMPERATURE AMBIANTE

I - Données cristallographiques élémentaires

Nous avons obtenu des monocristaux de para-crésol en refroidissant vers 4° C une solution de para-crésol dans l'éther de pétrole. Ces cristaux se présentent sous forme d'aiguilles incolores, transparentes, très hygroscopiques et rosissant facilement à l'air. Rappelons que la température de fusion du para-crésol pur est de 36° C.

Nous avons sélectionné des cristaux cylindriques, d'environ 0,5 mm de diamètre, ils ont été engagés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann, scellés à la flamme à une extrémité et obturés à l'autre par de la pâte à modeler qui sert également à les fixer sur la tête goniométrique.

Nous avons déterminé les paramètres du cristal à l'aide de diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg, obtenus par rotation autour de l'axe d'allongement $\vec{a}$ et de diagrammes de précession. La maille monoclinique a les dimensions suivantes :

$a = 5,72 \pm 0,02$ Å $\qquad \beta = 98° 50' \pm 30'$

$b = 11,74 \pm 0,03$ Å $\qquad V = 1239 \pm 11$ Å^3

$c = 18,68 \pm 0,04$ Å

Les extinctions systématiques observées :

h o l pour $l = 2n + 1$

o k o pour $k = 2n + 1$

déterminent sans ambiguité le groupe spatial $P\,2_1/c$.

Nous avons mesuré la densité des cristaux de para-crésol par la méthode du flacon dans l'huile de vaseline et avons trouvé $d = 1,09 \pm 0,05$. La précision est suffisante pour affirmer qu'il y a 8 molécules dans la maille, donc 2 molécules symétriquement indépendantes. La densité théorique est alors de 1,15.

II - Détermination de la structure

1 - Etude de la fonction de Patterson P (v, w)

La structure a été résolue par interprétation de la fonction de Patterson et par la méthode essai-erreur. Les intensités des taches de diffraction, enregistrées avec le goniomètre de Weissenberg, muni d'un dispositif d'intégration, en utilisant la radiation Kα du cuivre, ont été mesurées au microdensitomètre Huet et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Nous avons calculé la projection de la fonction de Patterson P (v , w) effectuée parallèlement à l'axe $\vec{a}$. Comme elle était assez floue, nous l'avons ponctualisée en utilisant la méthode classique suggérée par Patterson (1) : on multiplie les coefficients $|F\ (okl)|^2$ de la série par un facteur $M(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ tel que

$$\sqrt{M} = \frac{\sum_{j=1}^{N} Z_j}{\sum_{j=1}^{N} f_{oj}} ,$$

mais, comme en première approximation, on peut admettre que la structure ne renferme que des atomes de carbone $\sqrt{M} = \frac{Z\ \text{carbone}}{f_o}$.

f_o est le facteur de diffusion du carbone pour la réflexion okl considérée.

La figure 1 donne cette projection, calculée au photosommateur harmonique de Von Eller (2), elle nous a permis de localiser les barycentres des molécules. Si nous remplaçons les molécules 1 et 2 par 2 atomes A_1 et A'_1 placés en leur barycentre de coordonnées y, z et y', z'(figure 2) la fonction de Patterson théorique qui

Fig 1 : PROJECTION DE LA FONCTION DE PATTERSON PONCTUALISEE PARALLELEMENT A L AXE $\vec{A}$

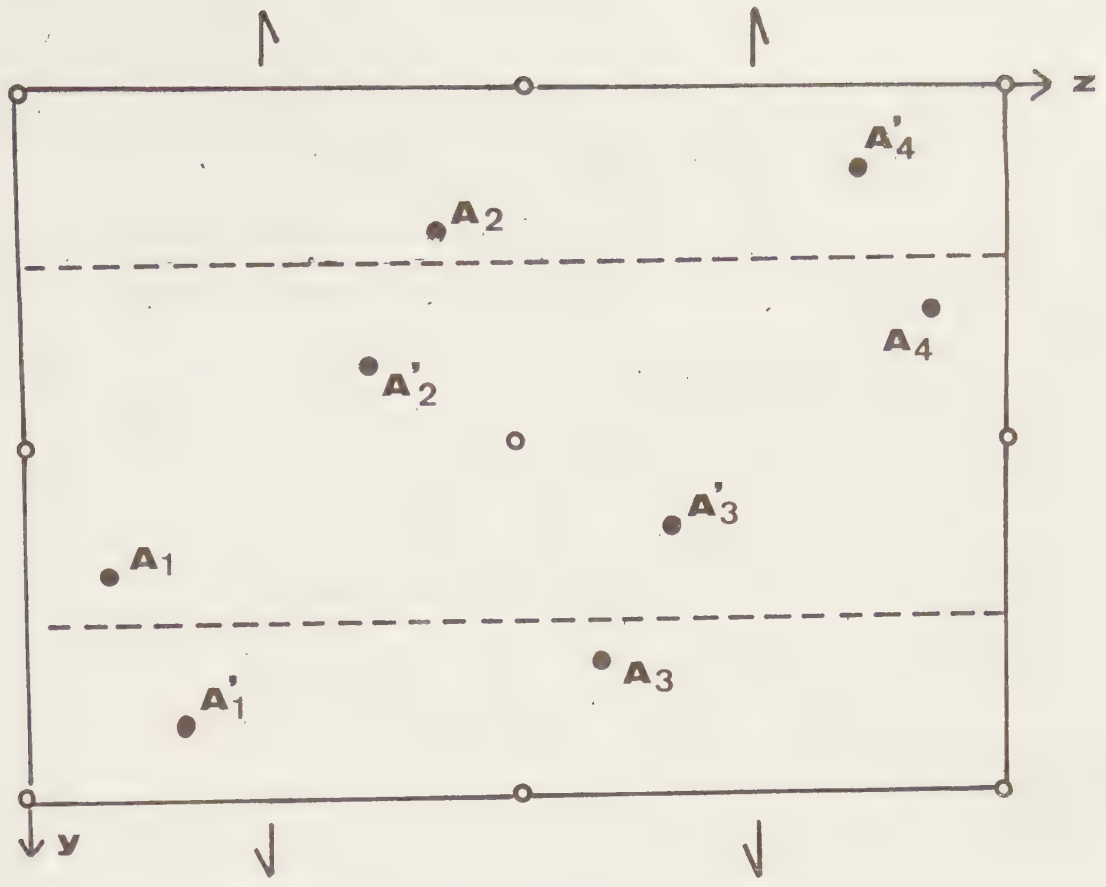


Fig 2 : DISTRIBUTION HYPOTHETIQUE DES BARYCENTRES

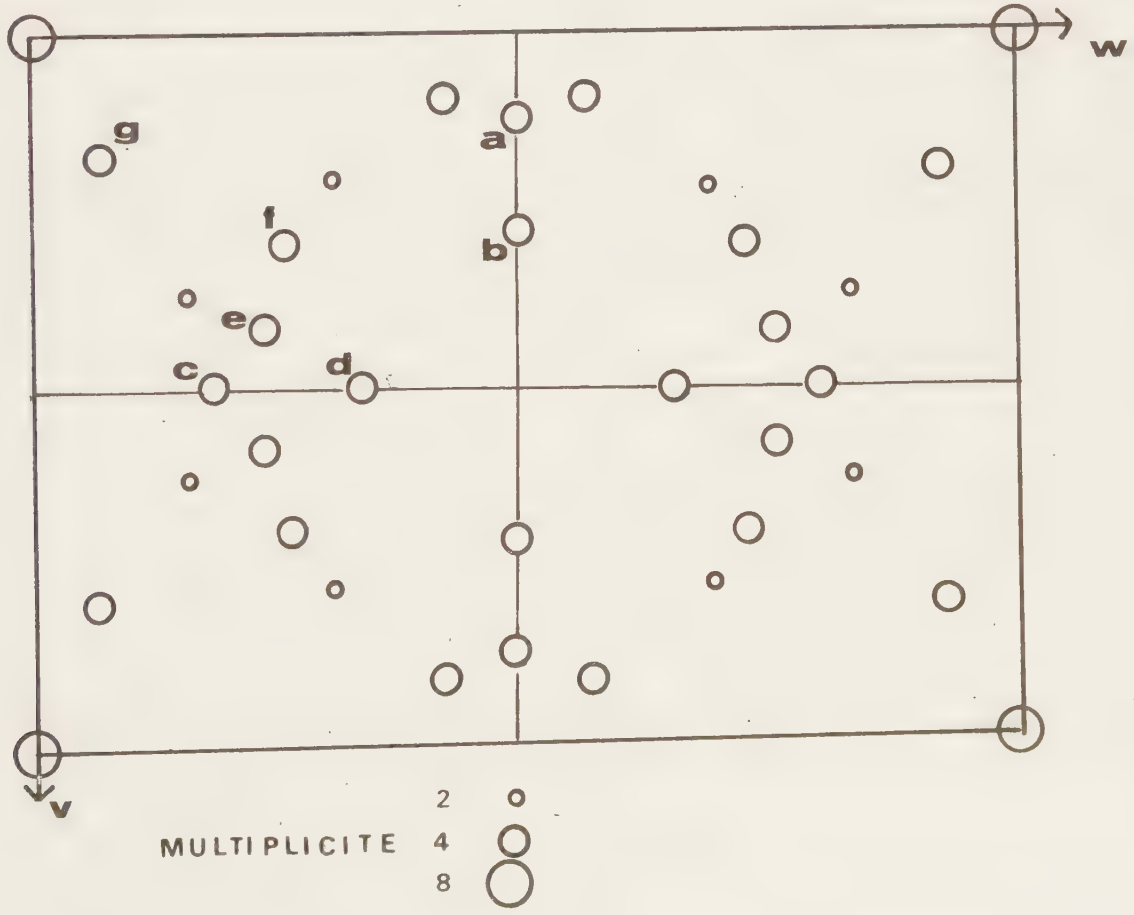


Fig 3 : DISTRIBUTION THEORIQUE DE PATTERSON P(V,W)

correspond à cette distribution est donnée par la figure 3. Or, la fonction de Patterson expérimentale ne comporte qu'un seul pic sur la ligne $w = \frac{1}{2}$, nous en déduisons $\frac{y}{b} = \frac{y'}{b} = 0,175$ ($\frac{y}{b} = 0,175$ et $\frac{y'}{b} = 0,325$ ne constitue pas une hypothèse différente mais aboutit à placer A_1 et A'_3 au lieu de A_1 et A'_1), le pic e (1-y-y', 1-z-z') localisé sans ambiguité nous donne $\frac{z + z'}{c} = 0,365$ ou $\frac{z + z'}{c} = 0,635$ (là encore les deux possibilités sont équivalentes et correspondent à un changement d'origine).

Deux positions peuvent convenir pour le pic g (y'-y = 0, z'-z) :

$$\frac{z' - z}{c} = 0,180 \quad \text{ou} \quad \frac{z' - z}{c} = 0,260$$

Nous avons écarté la 1ère solution qui ne respecte pas suffisamment l'équirépartition des atomes dans la maille.

$$\frac{y}{b} = 0,175 \qquad \frac{z}{c} = 0,052$$

$$\frac{y'}{b} = 0,175 \qquad \frac{z'}{c} = 0,312$$

Nous avons noté sur la figure 1 les attributions des principaux pics.

Remarquons que les positions des barycentres obtenues après affinement de la structure sont très proches de ces valeurs :

$$\frac{y}{b} = 0,197 \qquad \frac{z}{c} = 0,055$$

$$\frac{y'}{b} = 0,167 \qquad \frac{z'}{c} = 0,316$$

La fonction de Patterson donne peu de renseignements sur l'orientation des molécules. La superposition autour de l'origine des figures de Patterson de huit molécules de para-crésol d'orientations différentes rend le problème inextricable.

La position des barycentres suggère l'existence de liaisons hydrogène pouvant s'établir entre quatre molécules groupées autour des centres d'inversion $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ou $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

D'autre part, la distance entre les plans de 2 molécules déduites l'une de l'autre par la translation $\vec{a}$ doit être voisine de 3,4 Å (distance observée fréquemment entre 2 cycles benzéniques parallèles), ce qui implique un angle d'environ 53° entre les plans moléculaires et le plan perpendiculaire à $\vec{a}$ (ces angles sont en réalité égaux à 58° et 59°).

Nous avons ensuite procédé par essai-erreur. Les molécules I et II étant placées en tenant compte des observations précédentes, nous avons calculé au photosommateur la transformée de Fourier de cette projection de densité électronique. Un dispositif expérimental permet d'obtenir la transformée uniquement aux noeuds du réseau réciproque, c'est-à-dire d'apprécier les intensités des facteurs de structure F (o k l). Un procédé basé sur la méthode de la phase auxiliaire (2) donne leur signe.

On calcule $\sum_{i=1}^{N} f_i \exp\left[2 i \pi (ky + lz)\right]$ aux noeuds du réseau réciproque, puis en des points très voisins $\sum_{i=1}^{N} f_i \exp\left[2 i \pi (ky + lz - \pi)\right]$, la comparaison des intensités des 2 taches correspondant à un même noeud o k l permet de déterminer le signe de F (o k l) si son module est suffisamment élevé.

Un calcul de projection de densité électronique permet alors d'améliorer l'hypothèse initiale. Nous avons pu constater que ce procédé n'aboutit que si celle-ci est très proche de la structure exacte et il nous a fallu de nombreux essais pour parvenir à une projection de densité électronique pouvant servir de point de départ à un affinement. La figure 4 donne la projection obtenue après 5 cycles d'affinement.

2 - Etude à 3 dimensions

Connaissant la forme théorique des molécules et leur projection sur un plan perpendiculaire à $\vec{a}$, nous avons pu calculer les paramètres directeurs des normales aux plans moléculaires (α , β , γ ou α , $-\beta$, $-\gamma$).

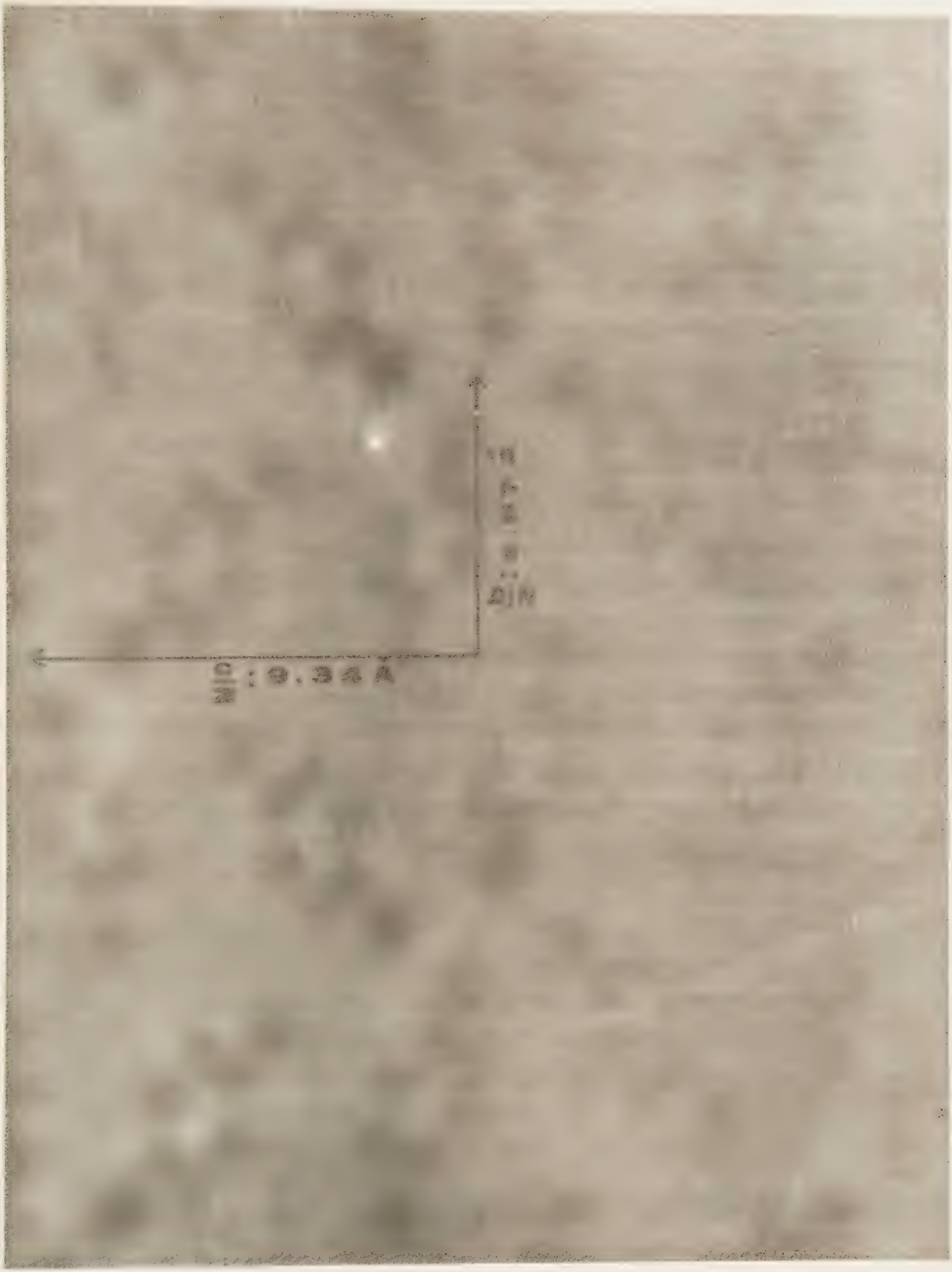


Fig 4: PROJECTION DE DENSITE ELECTRONIQUE YDZ CALCULEE AU PHOTOSOMMATEUR HARMONIQUE

Compte tenu de la valeur du paramètre a et de la longueur présumée des liaisons hydrogène (environ 2,8 Å), la seule possibilité est l'établissement de liaisons groupant quatre molécules autour des centres d'inversion $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ou $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, (les 2 hypothèses ne correspondent qu'à un changement d'origine). Ces observations, jointes à des considérations d'encombrement ont permis de limiter les hypothèses concernant les coordonnées x des atomes. Celles-ci ont ensuite été vérifiées et précisées par des calculs de projections généralisées de densité électronique basées sur les facteurs de structure F (1 kl) et F (2 k l).

3 - Affinement de la structure

Les valeurs approchées des coordonnées ont ensuite été affinées par la méthode des moindres carrés sur ordinateur IBM 7094, en utilisant le programme de Busing et Levy (3). Le coefficient d'agitation thermique de chaque atome supposé isotrope, ainsi que le facteur de remise à l'échelle absolue de chaque strate $h_o kl$ ont été également précisés . Après 8 cycles d'affinement le facteur de reliabilité portant sur les 1056 réflexions indépendantes mesurables de la sphère réciproque, s'est fixé à 0,198. Etant donnée la faible valeur du point de fusion du para-crésol, l'agitation thermique importante explique le manque de précision de nos résultats.

Les enregistrements à température ambiante ne permettent donc pas la détermination précise de la géométrie de la molécule. Nous avons repris ce travail à basse température dans le but d'améliorer la précision, de localiser les atomes d'hydrogène, donc de permettre une étude plus approfondie des liaisons hydrogène. Nous grouperons à la fin de ce chapitre les résultats obtenus à température ambiante et à basse température.

B/ ETUDE A BASSE TEMPERATURE

I - Etude expérimentale

Les enregistrements des diagrammes de diffraction à -130° C ont été effectués en adaptant sur le goniomètre de Weissenberg le dispositif de Renaud et Fourme (4). Ce dispositif permet d'envoyer

sur l'échantillon un courant d'azote froid. L'écoulement quasi laminaire de l'azote explique qu'on puisse obtenir une température de -130° C sans aucun givrage de l'échantillon. La chambre de Weissenberg est équipée d'un cache en 2 parties, dont l'une, munie d'un système réchauffant évite le grippage des mouvements de la tête goniométrique.

A -130° C les paramètres de la maille sont :

$a = 5,70 \pm 0,02$ Å

$b = 11,71 \pm 0,03$ Å

$c = 18,13 \pm 0,04$ Å

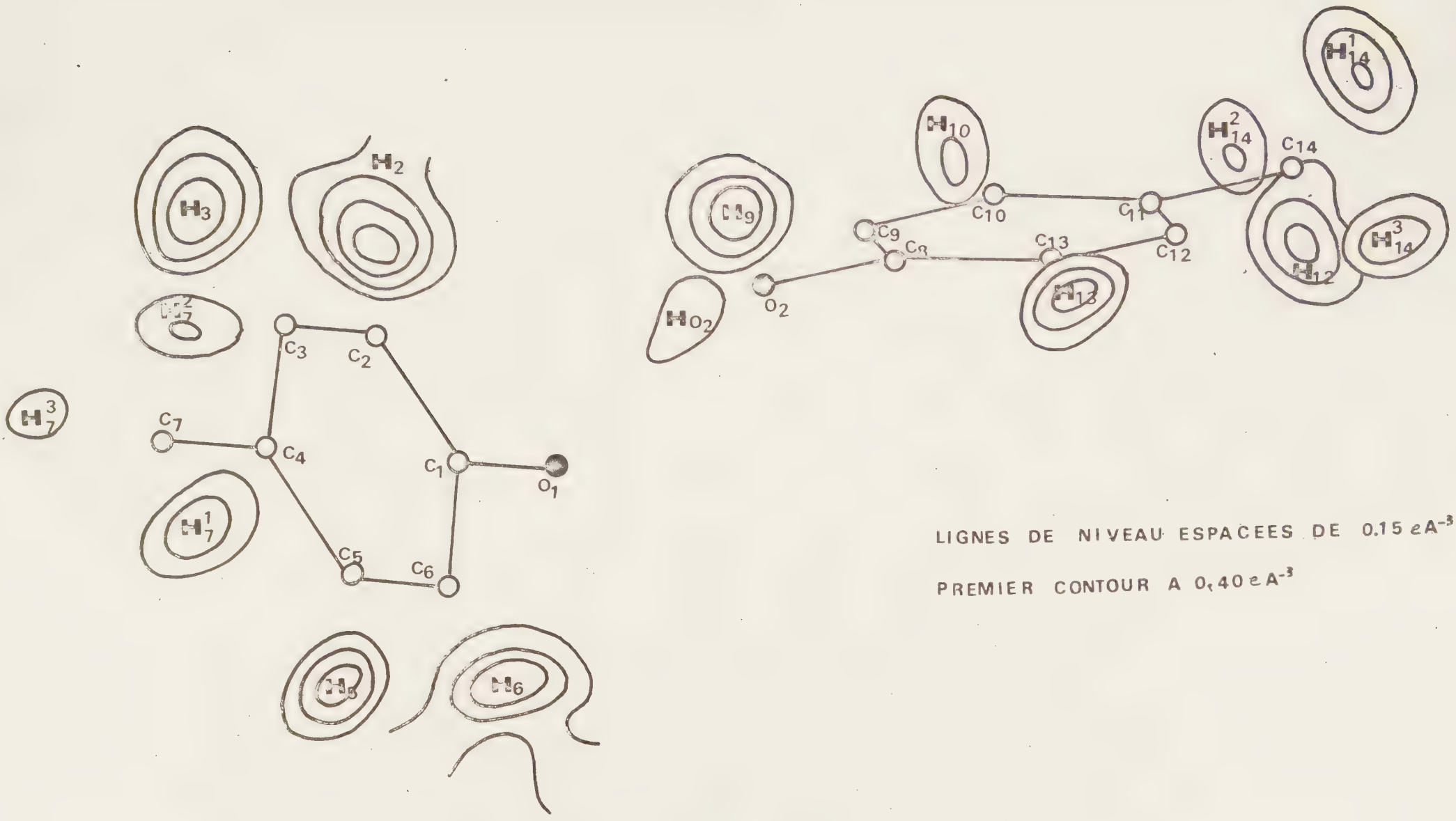
$\beta = 99° 4' \pm 30'$

Seul le paramètre c a été modifié de façon significative. Nous avons pu mesurer 1874 réflexions parmi les 2405 réflexions possibles de la sphère réciproque soit 34% de plus qu'à température ambiante.

Les intensités de ces réflexions ont été mesurées au microdensitomètre intégrateur "flying-spot".

II - Affinement de la structure et localisation des atomes d'hydrogène.

Nous avons tout d'abord affiné les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène en prenant comme valeurs initiales les paramètres obtenus à la température ambiante. Ensuite, un affinement sur les coefficients d'agitation thermique isotrope de chaque atome, et sur les facteurs de remise à l'échelle absolue, a fait passer le facteur de reliabilité de 0,373 à 0,169. L'introduction des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène a permis d'obtenir R = 0,122. Une série différence tridimensionnelle dont la projection parallèlement à l'axe $\vec{b}$ est représentée figure 5, calculée sur IBM 1130 (5), a permis de localiser les atomes d'hydrogène, la hauteur moyenne des pics était de $0,7\ e\ \text{Å}^{-3}$.



LIGNES DE NIVEAU ESPACEES DE 0.15 eA^{-3}

PREMIER CONTOUR A 0,40 eA^{-3}

Fig5 : PROJECTION PARALLELEMENT A LAXE $\vec{B}$ DES SECTIONS DE SERIE DIFFERENCE

Plusieurs cycles d'affinement sur les coordonnées des atomes d'hydrogène et sur leurs coefficients d'agitation thermique isotrope ont permis d'obtenir un facteur de reliabilité de 0,100. Toutefois une difficulté s'est présentée; alors que la position de tous les atomes d'hydrogène convergeait rapidement, l'atome d'hydrogène lié à l'atome O_1, introduit dans une position correspondant à un pic intense de la série différence ne se stabilisait pas. Introduit ensuite dans une position plus conforme à la théorie, c'est-à-dire sur la ligne O_1-O_2 à 1 Å de l'atome O_1, où la série différence présentait un pic faible, l'atome s'est stabilisé mais avec un facteur d'agitation thermique élevé; nous reviendrons ultérieurement sur ce phénomène.

Un nouvel affinement sur les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes a conduit à un R de 0,085.

La projection de la structure suivant l'axe $\vec{a}$, représentée figure 6 montre l'arrangement des molécules.

III - Description de la structure

1 - Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique

Le tableau I. 1 donne la liste des coordonnées atomiques à -130° C, comparées aux valeurs obtenues à température ambiante. A côté de chaque grandeur figure son écart-type.

Les paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope qui interviennent dans l'expression du facteur de température :

$$\exp -(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl)$$

sont rassemblés dans le tableau I. 2. La matrice des coefficients est négative pour l'atome C_{11} mais, compte tenu des écarts-type, cela n'est pas significatif. Nous avons calculé les cosinus directeurs des axes principaux des ellipsoïdes d'agi-

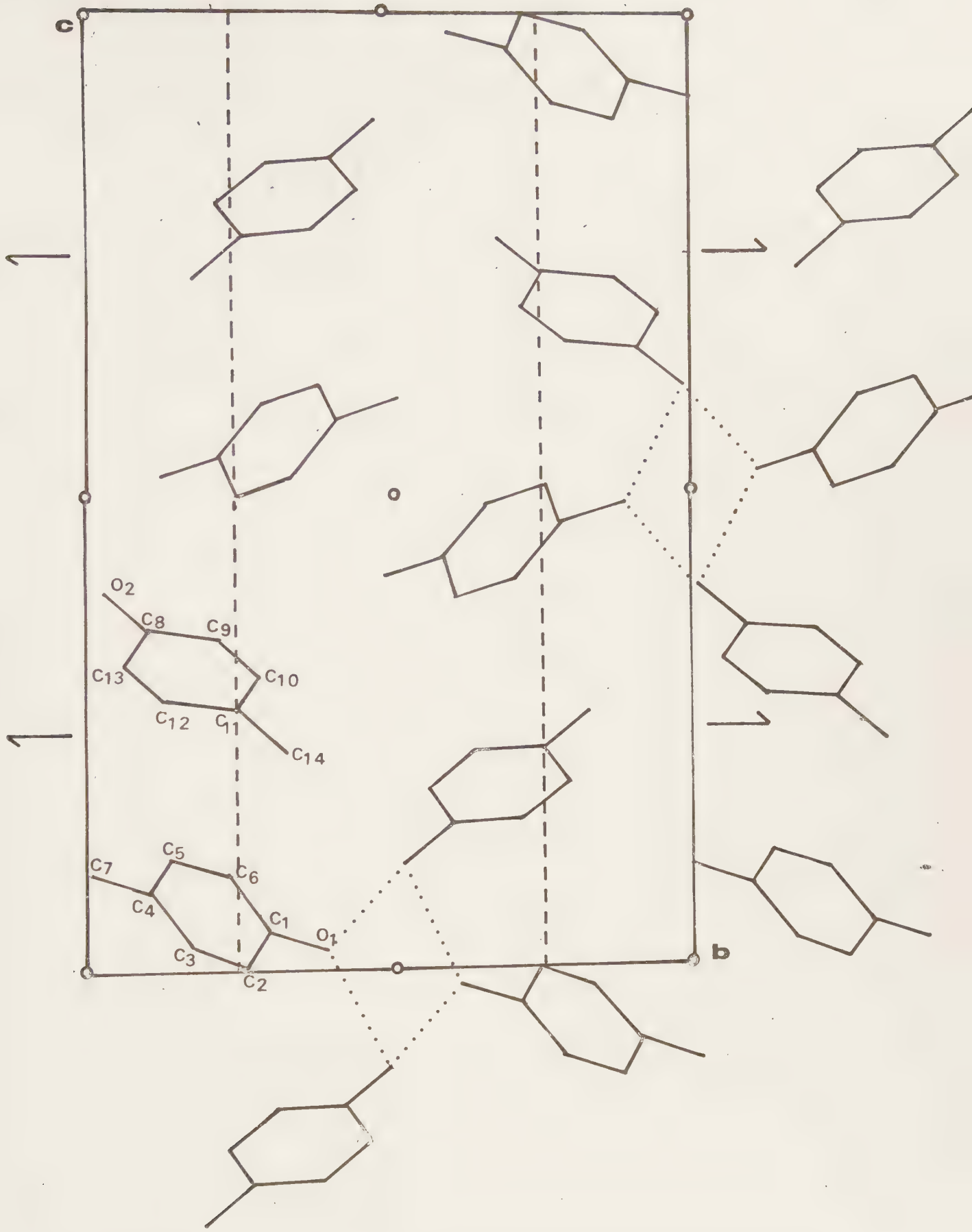


Fig 6 : PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT L'AXE $\vec{a}$

Tableau I.1

Coordonnées atomiques à 25° C

	$x/_a$	$y/_b$	$z/_c$
C_1	1,167 (3)	0,291 (1)	0,036 (1)
C_2	0,949 (3)	0,271 (1)	0,001 (1)
C_3	0,831 (3)	0,174 (2)	0,017 (1)
C_4	0,928 (3)	0,099 (1)	0,074 (1)
C_5	1,154 (3)	0,126 (1)	0,110 (1)
C_6	1,277 (3)	0,224 (2)	0,095 (1)
C_7	0,799 (3)	0,992 (2)	0,090 (1)
C_8	1,286 (1)	0,392 (1)	0,019 (1)
C_9	0,502 (3)	0,089 (1)	0,355 (1)
C_{10}	0,425 (3)	0,206 (1)	0,351 (1)
C_{11}	0,544 (3)	0,281 (1)	0,308 (1)
C_{12}	0,732 (3)	0,247 (1)	0,274 (1)
C_{13}	0,811 (3)	0,129 (2)	0,283 (1)
C_{14}	0,680 (3)	0,052 (1)	0,324 (1)
O_2	0,866 (3)	0,323 (2)	0,229 (1)
	0,384 (2)	0,019 (1)	0,397 (1)

Les écarts-type sont placés entre parenthèses
à côté de la grandeur correspondante.

Tableau I.1 (suite) : Coordonnées atomiques à - 130° C

	$x/_a$	$y/_b$	$z/_c$
C_1	1,1700 (7)	0,2924 (3)	0,0391 (2)
C_2	0,9469 (7)	0,2681 (3)	0,9999 (2)
C_3	0,8274 (6)	0,1707 (3)	0,0177 (2)
C_4	0,9299 (6)	0,0950 (3)	0,0727 (2)
C_5	1,1553 (7)	0,1220 (3)	0,1117 (2)
C_6	1,2764 (7)	0,2203 (4)	0,0946 (2)
C_7	1,7983 (8)	0,9888 (3)	0,0906 (2)
O_1	1,2890 (7)	0,3920 (3)	0,0192 (2)
H_2	0,848 (7)	0,327 (4)	0,958 (2)
H_3	0,675 (8)	0,142 (4)	0,988 (3)
H_5	1,244 (8)	0,071 (4)	0,152 (3)
H_6	1,421 (8)	0,241 (4)	0,122 (3)
H_7^1	0,904 (8)	0,936 (4)	0,124 (3)
H_7^2	0,737 (9)	0,943 (5)	0,043 (3)
H_7^3	0,652 (10)	0,001 (6)	0,126 (4)
Ho_1	1,450 (10)	0,406 (6)	0,059 (4)
C_8	0,4923 (6)	0,0885 (3)	0,3540 (2)
C_9	0,4269 (6)	0,2036 (3)	0,3493 (2)
C_{10}	0,5527 (6)	0,2777 (3)	0,3090 (2)
C_{11}	0,7388 (6)	0,2400 (3)	0,2741 (2)
C_{12}	0,7992 (6)	0,1236 (3)	0,2799 (2)
C_{13}	0,6774 (6)	0,0487 (3)	0,3196 (2)
C_{14}	0,8738 (6)	0,3201 (3)	0,2298 (2)
O_2	0,3762 (5)	0,0123 (2)	0,3944 (1)
H_9	0,278 (7)	0,236 (4)	0,368 (3)
H_{10}	0,495 (7)	0,354 (4)	0,303 (2)
H_{12}	0,932 (7)	0,096 (4)	0,254 (2)
H_{13}	0,743 (7)	0,966 (4)	0,324 (2)
H_{14}^1	0,839 (8)	0,296 (4)	0,172 (3)
H_{14}^2	0,808 (9)	0,398 (5)	0,228 (3)
H_{14}^3	0,041 (10)	0,325 (5)	0,248 (3)
Ho_2	0,240 (10)	0,036 (6)	0,414 (4)

Tableau I. 2

Paramètres d'agitation thermique anisotrope à -130°C (x 10^4)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C_1	161 (17)	32 (3)	10 (1)	60 (5)	31 (3)	71 (1)
C_2	148 (17)	28 (3)	11 (1)	-15 (5)	16 (3)	26 (1)
C_3	21 (14)	34 (3)	10 (1)	-11 (4)	3 (3)	1 (1)
C_4	36 (14)	22 (2)	9 (1)	-12 (4)	10 (2)	-3 (1)
C_5	36 (14)	43 (3)	7 (1)	10 (4)	7 (2)	0 (1)
C_6	32 (15)	73 (4)	8 (1)	-45 (5)	10 (3)	-10 (1)
C_7	101 (18)	26 (3)	16 (1)	-39 (5)	33 (3)	-3 (1)
O_1	492 (18)	66 (3)	22 (1)	-161 (6)	79 (3)	-18 (1)
C_8	33 (14)	17 (2)	8 (1)	-1 (4)	0 (2)	1 (1)
C_9	32 (14)	23 (2)	9 (1)	8 (4)	3 (2)	-2 (1)
C_{10}	20 (14)	20 (2)	12 (1)	12 (4)	4 (2)	0 (1)
C_{11}	-15 (15)	23 (2)	8 (1)	9 (4)	-7 (2)	1 (1)
C_{12}	12 (14)	27 (2)	11 (1)	9 (4)	7 (2)	-3 (1)
C_{13}	56 (15)	18 (2)	12 (1)	14 (4)	3 (3)	0 (1)
C_{14}	54 (15)	30 (3)	13 (1)	6 (4)	2 (3)	3 (1)
O_2	107 (11)	37 (2)	10 (1)	-29 (3)	9 (2)	3 (1)

tation thermique, par rapport au système d'axes trirectangles suivant : OY confondu avec $\vec{b}$, OZ confondu avec $\vec{c}$, OX tel que le trièdre OXY soit trirectangle et direct. Nous avons programmé ce calcul sur IBM 1130, en utilisant la méthode de Rossman et Lipscomb (6).

Le tableau I. 3 donne les magnitudes de ces axes principaux, comparées aux coefficents d'agitation thermique isotrope, obtenus à température ambiante; nous donnons également les valeurs des coefficients d'agitation thermique à -130° C, calculés lors du dernier cycle d'affinement isotrope.

Les axes de plus grande agitation sont en général peu inclinés sur les plans moléculaires.

Nous remarquons l'agitation thermique intense et très anisotrope de O_1, ce phénomène peut être à l'origine des difficultés que nous avons trouvé à localiser Ho_1.

Remarquons enfin, qu'aussi bien à température ambiante qu'à basse température, l'agitation thermique moyenne des atomes de la molécule 1 est nettement supérieure à celle des atomes de la molécule 2.

Le tableau I. 4 donne les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène, les valeurs négatives obtenues sont toujours inférieures à l'écart-type.

2 - Calcul des plans moyens des molécules

Les équations des plans moyens des molécules ont été calculées par la méthode des moindres carrés, en excluant les atomes d'hydrogène, dans le système d'axes oxyz, mentionné plus haut, l'unité étant l'angstrom. Elles sont respectivement pour les molécules 1 et 2:

$$X - 1,233\ Y - 1,801\ Z = 2,982$$

$$X - 0,298\ Y + 1,134\ Z = 9,870$$

Tableau I.3

Magnitude des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique et coefficients d'agitation thermique isotrope

	B_1 ($Å^2$)	B_2 ($Å^2$)	B_3 ($Å^2$)	B isotrope à -130°C ($Å^2$)	B isotrope à 25°C ($Å^2$)
C_1	3,60	0,90	0,16	1,3 (0,1)	2,5 (0,3)
C_2	2,22	1,70	0,36	1,3 (0,1)	3,3 (0,4)
C_3	1,90	1,34	0,22	1,3 (0,1)	3,3 (0,4
C_4	1,54	0,96	0,22	1,0 (0,1)	2,5 (0,3)
C_5	2,40	1,00	0,36	1,3 (0,1)	2,9 (0,3)
C_6	4,82	0,80	0,06	1,6 (0,1)	3,3 (0,4)
C_7	3,58	1,60	0,66	1,9 (0,1)	3,6 (0,4)
O_1	10,10	1,66	0,22	2,9 (0,1)	4,2 (0,3)
O_2	1,12	0,94	0,32	0,8 (0,1)	2,2 (0,3)
O_3	1,46	1,06	0,32	0,9 (0,1)	2,3 (0,3)
O_{10}	1,80	1,22	0,14	0,8 (0,1)	3,0 (0,3)
O_{11}				0,8 (0,1)	2,4 (0,3)
O_{12}	1,68	1,22	0,06	1,0 (0,1)	3,4 (0,4)
O_{13}	1,62	1,26	0,42	1,1 (0,1)	2,6 (0,3)
O_{14}	2,04	1,40	0,70	1,4 (0,1)	3,9 (0,4)
O_2	2,60	1,42	0,68	1,3 (0,1)	2,9 (0,2)

Tableau I. 4

Coefficients d'agitation thermique des atomes d'hydrogène

	$B(\AA^2)$		$B(\AA^2)$
H_2	0,2 (0,8)	H_9	0,3 (0,8)
H_3	0,5 (0,8)	H_{10}	-0,3 (0,8)
H_5	0,6 (0,9)	H_{12}	-0,1 (0,8)
H_6	0,8 (0,9)	H_{13}	0,1 (0,8)
H^1_7	1,5 (1,0)	H^1_{14}	0,6 (0,9)
H^2_7	1,9 (1,1)	H^2_{14}	2,7 (1,3)
H^3_7	3,0 (1,3)	H^3_{14}	1,9 (1,1)
Ho_1	5,4 (1,8)	Ho_2	3,9 (1,5)

Tableau I. 5

Distances des atomes aux plans moyens

	-130° C	25° C		-130° C	25° C
C_1	0,001	0,035	C_8	-0,008	0,028
C_2	0,006	-0,020	C_9	-0,006	0,032
C_3	-0,011	0,009	C_{10}	0,002	-0,008
C_4	0,005	-0,018	C_{11}	0,006	-0,012
C_5	-0,006	0,003	C_{12}	0,000	0,038
C_6	0,001	-0,024	C_{13}	-0,004	-0,011
C_7	0,004	0,026	C_{14}	0,001	-0,011
O_1	$0,000_5$	0,012	O_2	0,010	-0,001

A la température ambiante, on obtenait :

$$X - 1,236\,Y - 1,790\,Z = 2,884$$
$$X - 0,362\,Y + 1,134\,Z = 10,271$$

Les distances de chacun des atomes aux plans moyens à -130° C et à 25° C sont reportées dans le tableau I. 5 .

Compte tenu des erreurs ($\sigma = 0,006$ Å et $0,03$ Å pour le carbone, $\sigma = 0,006$ Å et $0,002$ Å pour l'oxygène, suivant la température), on peut conclure à la planéité des cycles.

Les distances entre deux molécules parallèles se déduisant par la translation $\vec{a}$, sont de $3,02$ Å pour la molécule 1, $2,93$ Å pour la molécule 2 (à -130° C), elles sont très inférieures à la valeur de $3,40$ Å que nous avions admise lors de la recherche structurale, mais on peut voir en projetant perpendiculairement à leur plan, 2 molécules translatées de $\vec{a}$, qu'elles sont suffisamment décalées l'une par rapport à l'autre pour justifier ces valeurs.

Le tableau I. 6 donne l'inclinaison des plans moléculaires sur les plans $(\vec{a}\ \vec{b})$ $(\vec{b}\ \vec{c})$ et $(\vec{c}\ \vec{a})$ du réseau cristallin.

Tableau I. 6

Angles des plans moléculaires et des plans cristallins

	25° C		- 130° C	
	mol 1	mol 2	mol 1	mol 2
Angle avec $(\vec{a}\ \vec{b})$	49°	35°	47°	34°
Angle avec $(\vec{b}\ \vec{c})$	65°	50°	65°	50°
Angle avec $(\vec{c}\ \vec{a})$	58°	76°	59°	79°

3 - Calcul des distances et des angles

Les longueurs des liaisons à -130° C et 25° C sont reportées en Figure 7 . Les écarts les plus importants par rapport aux valeurs admises, observés à 25° C et dûs au manque de précision, ont disparu, (σ = 0,009 Å à -130° C et σ = 0,04 Å à 25° C) . Les liaisons C-H (σ = 0,114 Å) sont également compatibles avec les valeurs admises. Les longueurs des liaisons C-OH témoignent d'un effet de résonance les amenant à posséder un certain caractère de double liaison.

La figure 8 donne les valeurs des angles de valence à -130° C et 25° C (σ = 40' à -130° C σ = 2,51 à 25° C).

4 - Interactions moléculaires

Les molécules associées par liaison hydrogène forment des tétramères (figure 9).

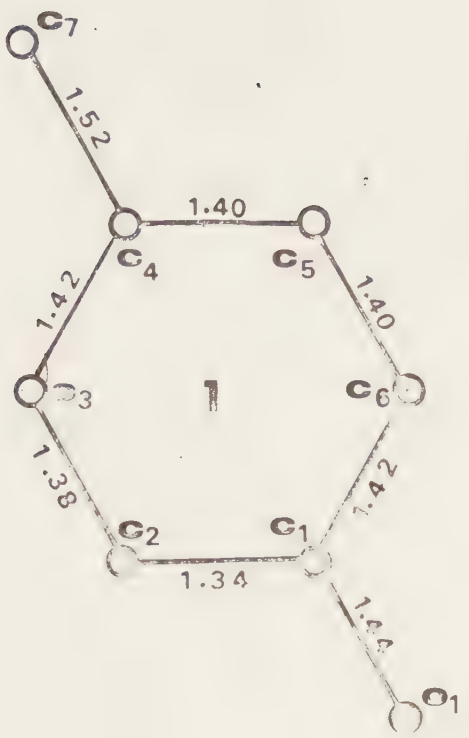
Les longueurs et les angles de ces liaisons à -130° C et à 25° C sont reportés dans le tableau I. 7.

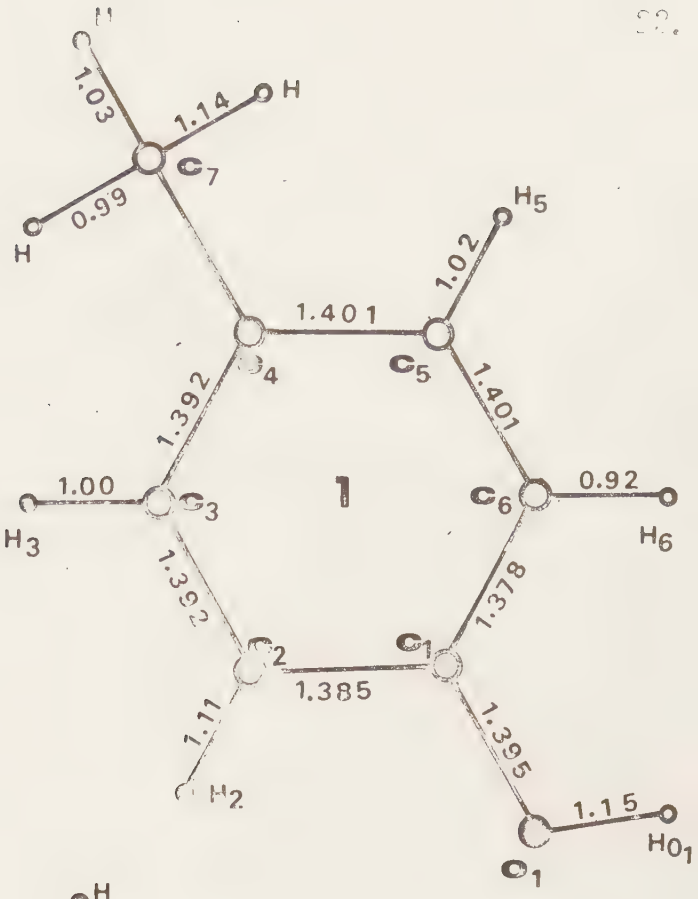
Les molécules d'un même tétramère sont en outre unies par des liaisons de Van der Waals, ainsi que les molécules appartenant à deux tétramères se déduisant par la translation $\vec{a}$; au contraire, les liaisons entre les autres molécules sont assurées par des contacts plus lâches, (distances supérieures à 3,60 Å), ce qui explique que le para-crésol se présente sous forme d'aiguilles dont l'axe d'allongement est $\vec{a}$.

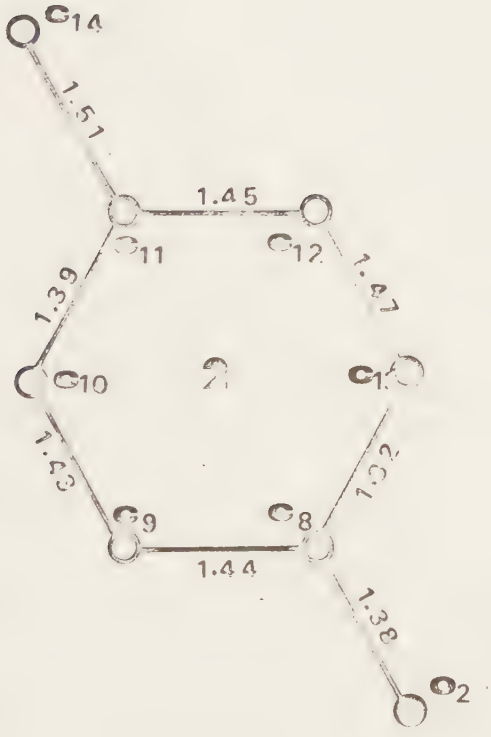
Le tableau I. 8 donne les distances interatomiques les plus courtes, on voit que l'atome O_1 en particulier présente 4 contacts très proches avec des atomes de carbone voisin, cet environnement pourrait être une des explications de son comportement anormal.

IV - Comparaison entre les résultats à -130° C et à température ambiante.

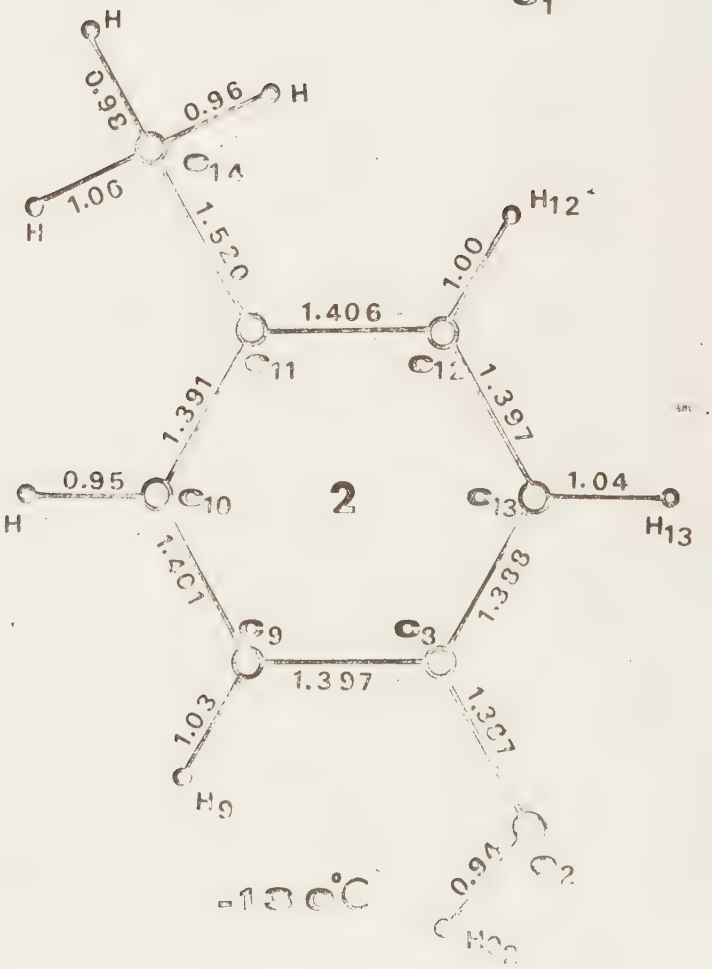
L'abaissement de la température a permis d'améliorer considérablement la précision sur les longueurs des liaisons





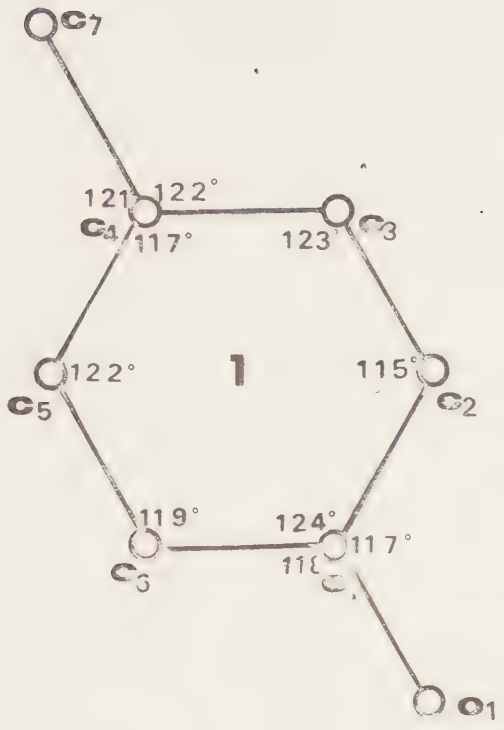


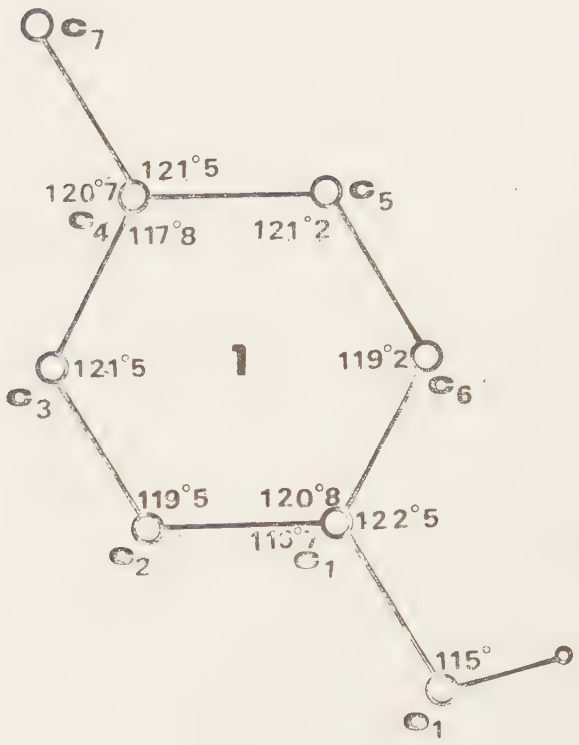
25°C

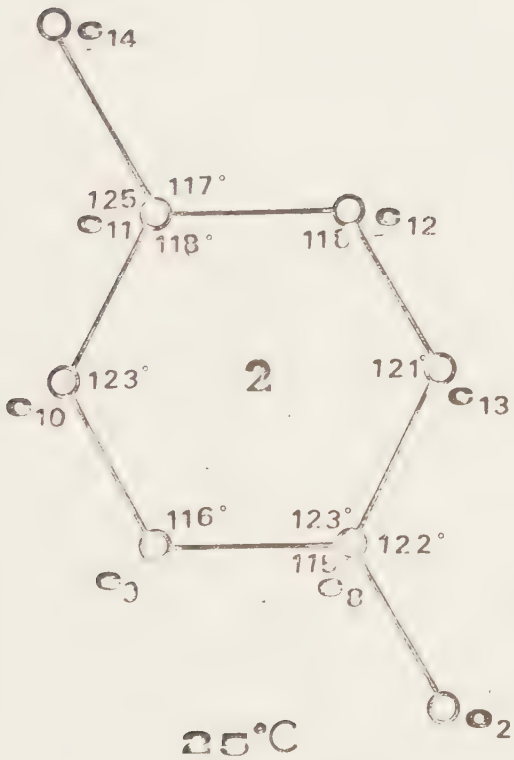


-15°C

FIG 7 : DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)







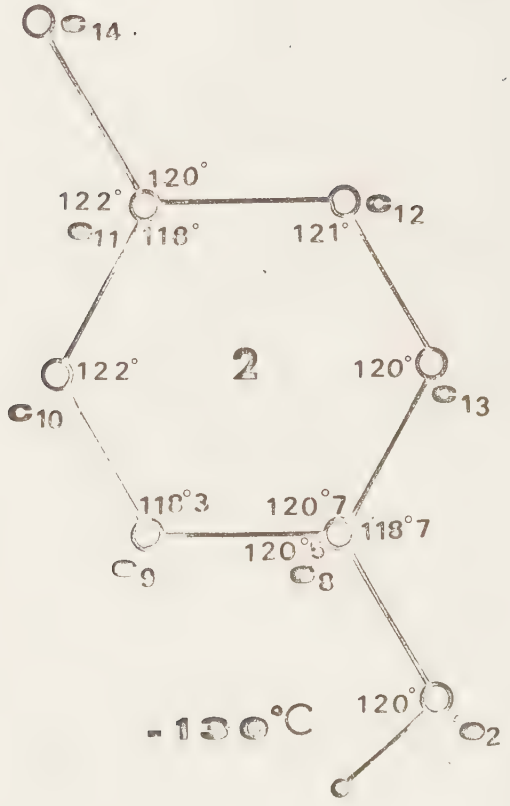


Fig 8 : ANGLES DE VALENCE

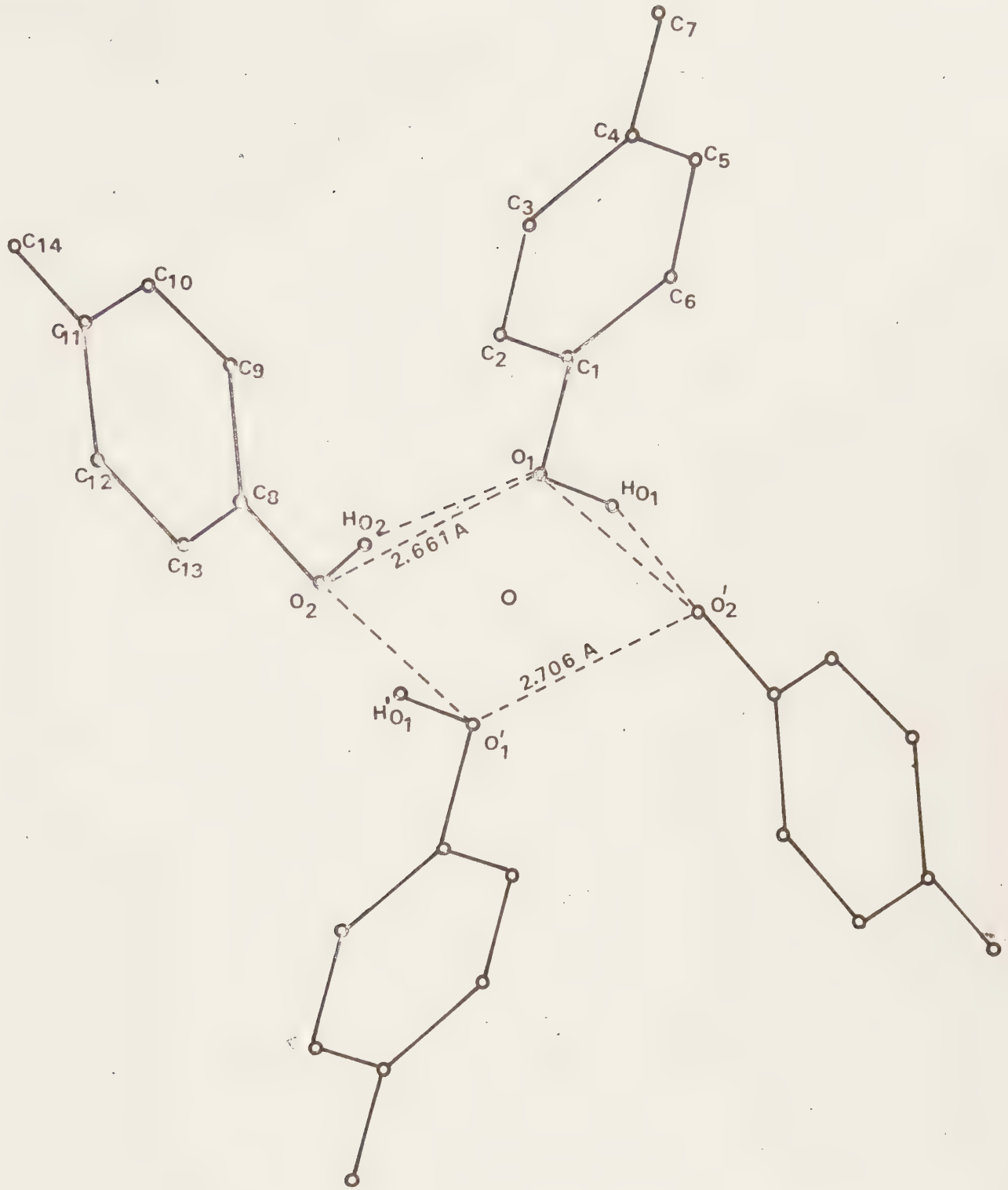


Fig 9 : LIAISONS HYDROGENE

STRUCTURE VUE SUIVANT L'AXE $\vec{A}$

Tableau I.7

Longueurs et angles des liaisons hydrogène

	- 130° C	25° C
$O_1 - O_2$	2,661 Å	2,65 Å
$C_1 - O'_2$	2,706	2,71 Å
$O_1 - Ho_1$	1,15	
$O_2 - Ho_2$	0,9	
$C_1 - Ho_2$	2,1	
$C'_2 - Ho_1$	1,6	
$C_2 Ho_2 O_1$	120°	
$Ho_1 O_1 Ho_2$	118°	
$C_1 Ho_1 O'_2$	151°	
$C_8 O_2 Ho_2$	120°	
$Ho_2 O_1 O_2$	18°	
$C_8 O_2 Ho_1$	119°5	
$Ho_1 O_1 O'_2$	17°	
$Ho_2 O_2 Ho'_1$	118°5	
$C_1 O_1 Ho_1$	115°	
$C_1 O_1 Ho_2$	126°	
$Ho_2 O_2 O_1$	42°	
$Ho_1 O'_2 O_1$	12°	

Tableau I.8

Distances interatomiques les plus courtes

L'indice ' indique la transformation $(x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2})$

L'indice " indique la transformation $(2-x, \bar{y}, \bar{z})$

L'indice "' indique la transformation $(2-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$

C	(3,I)	C (6,I + a)	3,68 Å
C	(5,I)	C (14,II)	3,69 Å
C	(6,I)	C (14,III)	3,80 Å
C	(7,I)	C (12,II)	3,78 Å
C	(12,II)	C (9,II + a)	3,72 Å
C	(14,II)	C (9,II + a)	3,78 Å
C	(2,I)	C (8,II')	3,79 Å
C	(2,I)	C (9,II')	3,71 Å
O	(1,I)	C (8,II' + a)	3,41 Å
O	(1,I)	C (9,II' + a)	3,50 Å
C	(3,I)	C (7,I")	3,64 Å
C	(4,I)	C (4,I")	3,63 Å
C	(4, I)	C (7,I")	3,68 Å
C	(14,II)	O (2,II"'-a)	3,34 Å
C	(1,I)	O (2,II"')	3,71 Å
O	(1,I)	C (8,II"')	3,37 Å
O	(1,I)	C (13,II"')	3,42 Å
O	(1,I)	O (2,II"')	2,70 Å
O	(1,I)	O (2,II' + a)	2,66 Å

(σ = 0,009 au lieu de 0,04 A) et les angles de valence (σ = 40' au lieu de 2,5°), de localiser les atomes d'hydrogène, donc de préciser l'établissement des liaisons hydrogène.

Les différences obtenues entre les molécules indépendantes n'ont pas d'explication chimique mais sont dues sans doute aux contraintes imposées par les conditions d'empilement.

Nous verrons au chapitre IV quels sont les écarts significatifs, aux valeurs théoriques des liaisons et angles du cycle benzénique.

CHAPITRE II

STRUCTURE DE L'ORTHO-CRESOL

I - Caractères cristallographiques élémentaires

1 - Formation des cristaux

L'ortho-crésol, dont le point de fusion est 30° C se présente souvent à la température ambiante sous forme d'un liquide surfondu. Nous avons utilisé l'ortho-crésol commercial, distillé une fois sous vide.

Nous avons obtenu assez facilement des monocristaux en refroidissant vers 10° C une solution saturée d'ortho-crésol dans l'éther de pétrole. Ce sont des aiguilles transparentes, incolores et légèrement hygroscopiques, aussi a-t-il fallu les protéger en les engageant dans des tubes capillaires en verre de Lindemann.

2 - Enregistrements

Les enregistrements ont été faits à -50° C à l'aide d'un dispositif mis au point au Laboratoire (7), car nous ne disposions pas encore de l'appareil Renaud-Fourme, utilisé pour le para-crésol.

L'ensemble de l'appareillage, représenté figure 10, comprend :

- une bouteille réservoir de 50 l. d'azote liquide.
- une canne Dewar en pyrex dont l'extrémité, qui constitue la chambre de vaporisation, abrite une résistance. Dans la partie horizontale de ce tube se trouve une autre résistance qui permet le réchauffage du gaz à la température désirée.
- un thermocouple qui repère la température du jet gazeux à la sortie du tube Dewar.
- un galvanomètre indiquant directement la température; une régulation à action modulée lui est incorporée (pyrectron).

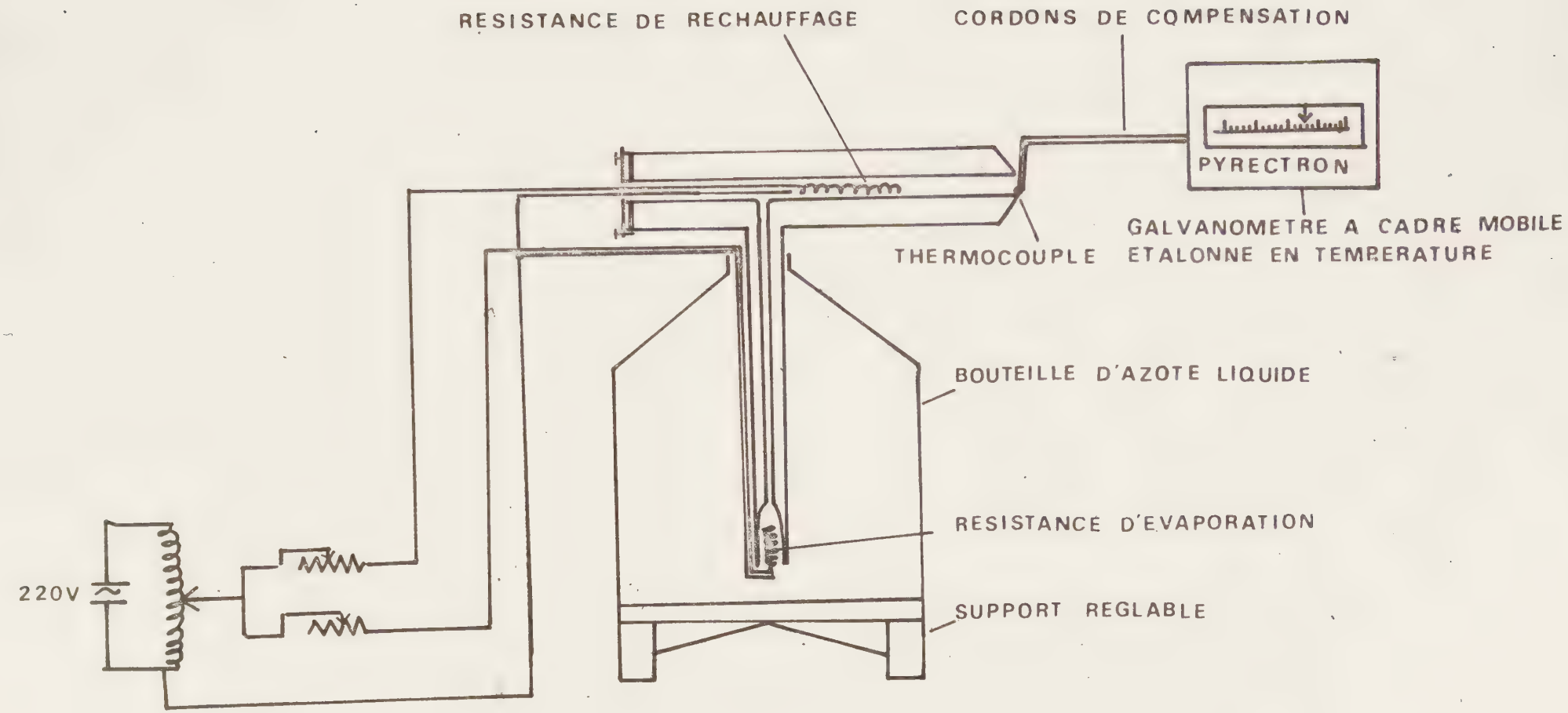


Fig 10: APPAREILLAGE POUR LES ENREGISTREMENT A BASSE TEMPERATURE

L'alimentation de la résistance de réchauffage est commandée par l'intermédiaire du pyrectron. La régulation se produit si la température du jet gazeux, sans réchauffage, est nettement inférieure à la température désirée, affichée sur le pyrectron. Ceci implique un débit élevé d'azote, donc une forte consommation. Lorsque le niveau de l'azote dans la bouteille est trop bas, la régulation ne s'effectue plus et on doit régler manuellement l'intensité du courant qui parcourt la résistance d'évaporation.

Dans ces conditions, il ne nous a pas été possible de travailler à une température inférieure à -50° C pour permettre au dispositif de fonctionner de façon autonome, pendant environ 15 heures.

3 - Résultats

Les paramètres ont été déterminés à l'aide de diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg obtenus par rotation autour de l'axe d'allongement $\vec{c}$.

$a = 16,43 \pm 0,03$ Å

$c = 5,94 \pm 0,02$ Å

$V = 1388 \pm 10$ Å^3

Des clichés de précession ont mis en évidence les extinctions systématiques portant sur ool pour l = 3 n. Les seuls groupes spatiaux possibles sont les groupes énantiomorphes $P3_1$ et $P3_2$. Nous avons arbitrairement choisi $P3_1$.

La densité des cristaux d'o-crésol, mesurée à 0° C dans l'huile de vaseline par la méthode du flacon est de $1,12 \pm 0,04$. Nous pouvons donc en déduire qu'il y a 9 molécules dans la maille, c'est-à-dire 3 molécules symétriquement indépendantes; la densité théorique à -50° C est alors 1,16 .

4 - Mesure et corrections des intensités

Les intensités de 1373 réflexions ont été mesurées au microdensitomètre Huet, et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le microdensitomètre permettant seulement la mesure du maximum de l'intensité, nous avons appliqué une correction de dédoublement $K\alpha_1 - K\alpha_2$ (8).

Pour les très grands ordres, les taches de diffraction dues aux rayonnements $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont nettement dédoublées; on peut mesurer leurs intensités I_1 et I_2 et nous avons trouvé $I_2/I_1 = 0,58$. Pour les très faibles ordres, les taches sont pratiquement superposées et on mesure $I_m = I_1 + I_2 = 1,58\ I_1$.

Pour les ordres intermédiaires on doit multiplier l'intensité mesurée I_m par un facteur, $K(\theta) = (I_1 + I_2)/I_m$ que nous avons déterminé par voie expérimentale. Pour cela on trace le profil d'une raie non dédoublée $I = f(dL)$: dL est le déplacement du film dans le sens du dédoublement des taches et I l'intensité de la tache dont le maximum a été ramené à la valeur 1,58. En déplaçant les 2 composantes I_1 et I_2 d'une valeur dL, on détermine graphiquement le nouveau maximum I_m de l'intensité, ce qui permet de tracer $K = 1,58/I_m = f(dL)$.

D'autre part, il existe une relation entre dL et l'angle de Bragg:

$$dL\ \frac{\sin \Gamma}{r_f} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \mu}{\sin^2 \theta}}} \cdot \operatorname{tg} \theta\ \frac{d\lambda}{\lambda}$$

r_f rayon de la chambre de Weissenberg

μ angle d'équiinclinaison

Γ est l'angle entre la direction de translation du cliché et la transformée des rangées réciproques passant par l'axe de rotation.

On en déduit donc $K = f(\sin \theta)$ pour chaque strate réciproque.

II - Détermination de la structure

1- Etude à deux dimensions

La strate h k o présente une pseudo symétrie par rapport aux apothèmes de la maille réciproque; on peut donc en première approximation admettre un groupe plus symétrique $P3_1\ 1\ 2$ ou $P3_1\ 2\ 1$. Dans la première hypothèse, les apothèmes de la maille réelle sont de pseudo-axes binaires, ce qui entraîne l'existence d'une symétrie des strates d'ordre supérieur par rapport aux apothèmes de la maille réciproque. Or une telle symétrie est réalisée, bien que de façon très imparfaite, pour la strate h k 1; nous avons donc retenu cette hypothèse.

En première approximation, on peut en effet considérer que la molécule d'ortho-crésol possède elle-même un axe binaire (soit en assimilant groupe hydroxyle et groupe méthyl, soit en faisant abstraction du groupe méthyl). Des considérations d'encombrement nous ont amenée à supposer que les 3 molécules symétriquement indépendantes, admettaient les apothèmes comme axes binaires. Etant donné cette disposition, il nous a paru vraisemblable que les liaisons hydrogène s'établissent autour des axes ternaires hélicoïdaux, entre molécules déduites les unes des autres par opération de symétrie. La longueur du paramètre c ne contredit pas cette affirmation.

Ces observations nous ont conduite à une première hypothèse de structure (figure 11) dans laquelle les groupes méthyl n'étaient pas localisés.

Nous pouvions alors nous demander si cette hypothèse justifie l'allure de la projection de la fonction de Patterson sur le plan x o y, calculée au photosommateur harmonique (figure 12). Remplaçons chaque molécule par un atome placé en son barycentre G, soit OG_2 la distance entre l'origine et le barycentre de la molécule 2;

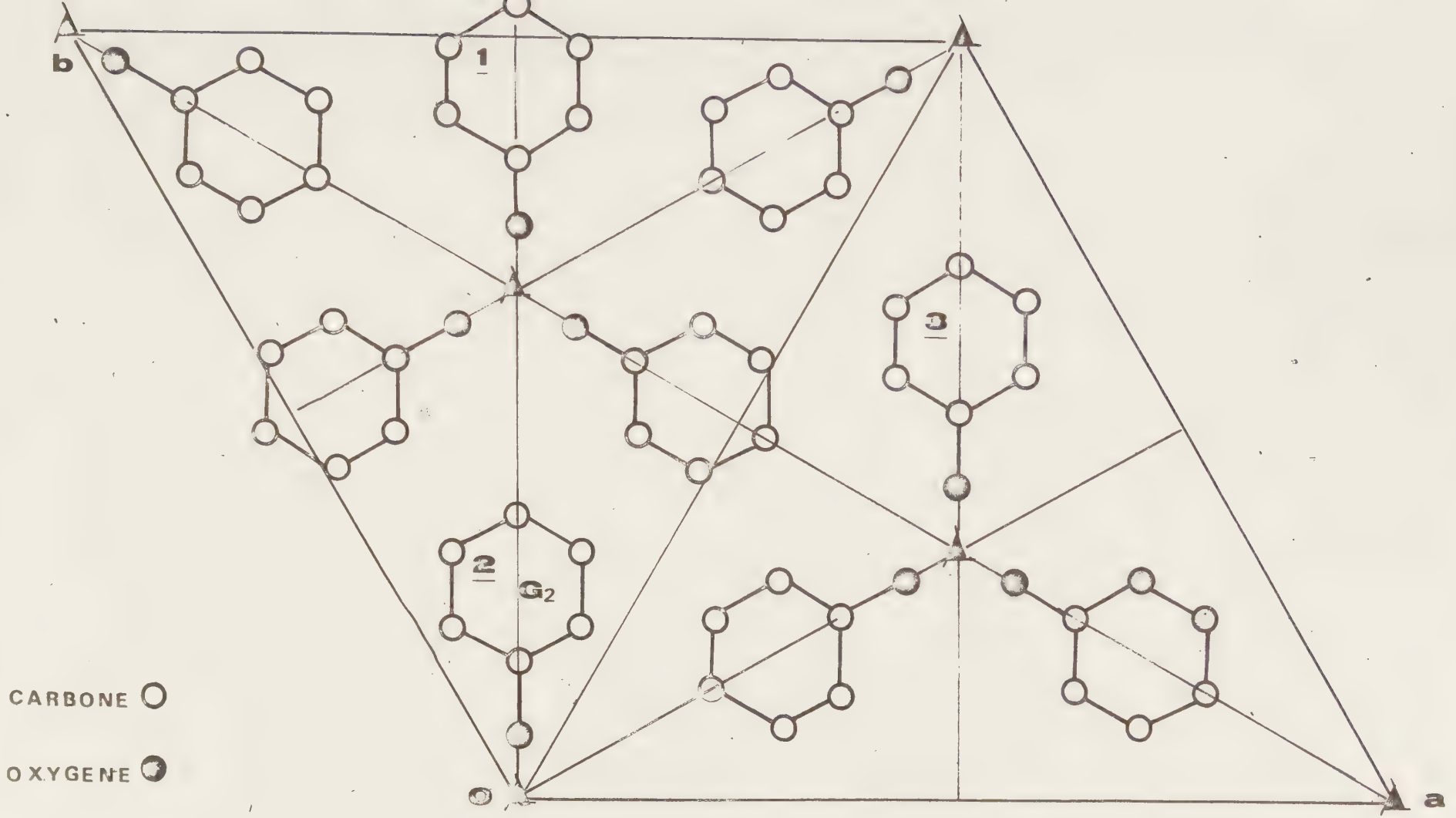


Fig 11 : HYPOTHESE INITIALE POUR LA DETERMINATION DE LA STRUCTURE

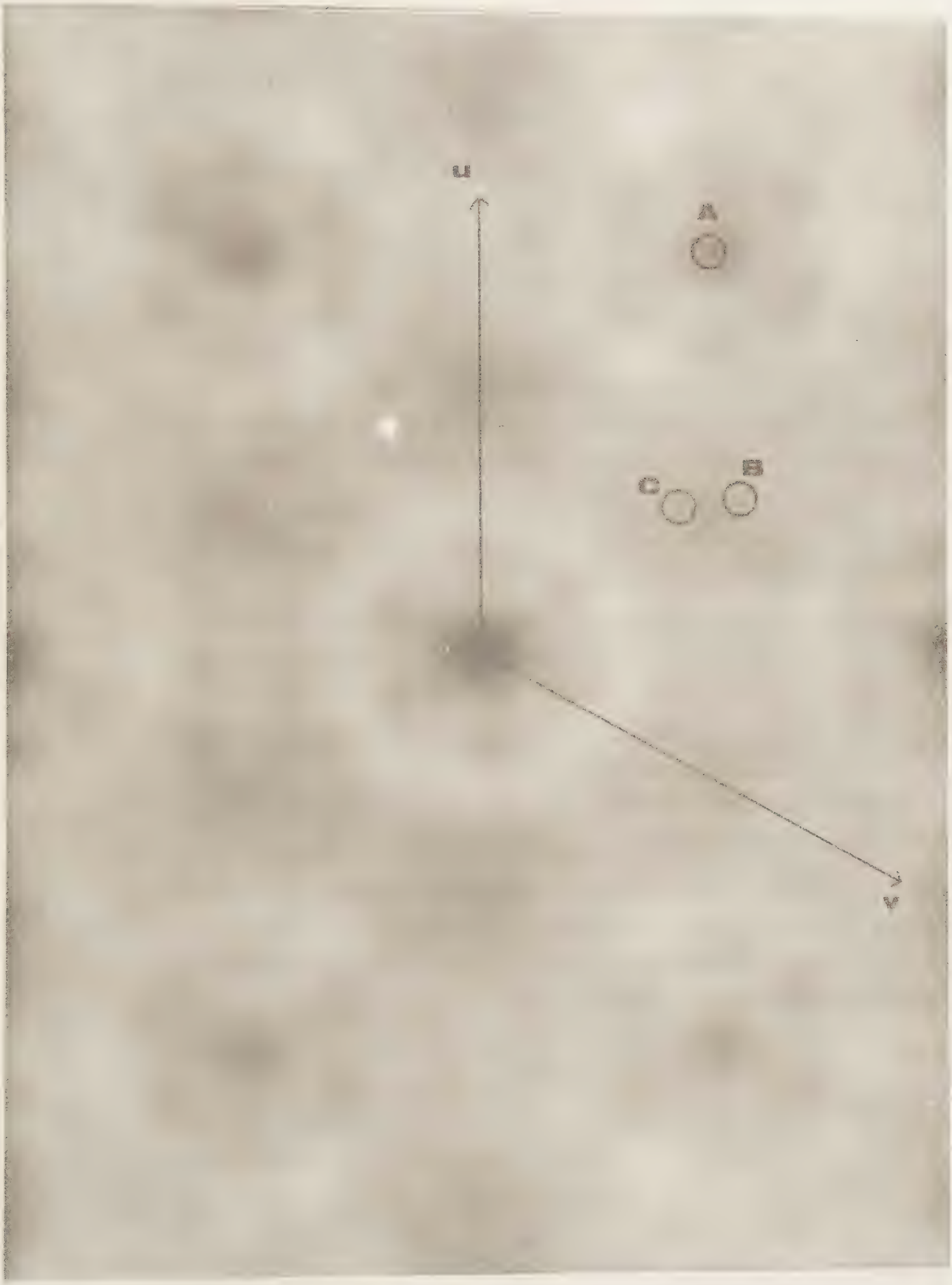


Fig 12 : PROJECTION DE LA FONCTION DE PATTERSON PARALLELEMENT A L'AXE C

si nous posons $OG_2/a = g_o$, les coordonnées des pics de cette fonction, qui appartient au groupe plan p 6 mm, sont alors :

A $u = \frac{2}{3}$ $v = \frac{1}{3}$ multiplicité 9

B $u = v = g_o \sqrt{3}$ multiplicité 3

C $u = \frac{1}{3}$ $v = \frac{2}{3} - g_o \sqrt{3}$ multiplicité 3

Si on attribue à la liaison hydrogène une longueur de 2,8 Å on peut calculer g_o. Le pic A apparait nettement sur la figure 12, alors que B et C sont peu visibles, mais cela n'infirme pas notre hypothèse, puisque le pic interbarycentre n'est net que si les projections des cycles benzéniques sont peu déformées. De toutes façons, avec 3 molécules symétriquement indépendantes, la complexité de la fonction de Patterson interdit son utilisation pour une détermination directe de la structure, comme nous l'avions fait pour le para-crésol.

Nous avons cependant tenté de pointer les pics sur la section de Harker $w = \frac{1}{3}$ de cette fonction. Les intensités ont été remises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson et divers essais de ponctualisation de la fonction ont été envisagés. Nous avons finalement adopté la méthode indiquée par Jacobson, Wunderlich et Lipscomb (9) : si on modifie la fonction de densité électronique d'un atome $\rho(x)$ pour la rendre plus ponctuelle, en la remplaçant par $\frac{1}{a} \frac{d\rho(x)}{dx}$, le pic de Patterson correspondant est le carré de convolution de cette fonction :

$$Q(u) = a^{-1} \int_0^1 \frac{d\rho(x)}{dx} \frac{d\rho(x+u)}{dx} dx$$

$P(u)$ est le carré de convolution de $\rho(x)$.

Si nous choisissons comme fonction de Patterson une somme pondérée $P'(u) = m P(u) + Q(u)$ on peut obtenir des maxima intenses correspondant encore aux vecteurs interatomiques, tout en atténuant les zones négatives qui les entourent et les maxima

secondaires dûs à Q (u) et aux effets de limitation de série.

Dans l'espace à 3 dimensions, on obtient :

$$P(u,v,w) = \frac{16\,\pi^2}{V} \sum_{h\,k\,l} \sum \sum \left(m + \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \left|F'(hkl)\right|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

$m = \frac{1}{6}$ coefficient empirique donné dans la littérature.

Les coefficients $F'^{\,2}$ sont les intensités observées et corrigées, multipliées par :

$\exp\left[(2B - p)\,\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$ $\frac{1}{\hat{f}_o^{\,2}}$ ce qui revient encore à modifier le facteur de forme des atomes.

$\hat{f}_o = f_o/Z$ est le facteur de diffusion unitaire et p un coefficient que nous avons choisi égal à 10 afin de ponctualiser au mieux la fonction.

La section de Harker $w = \frac{1}{3}$ se déduit de la projection de densité électronique sur le plan x o y, par une rotation de $\frac{\pi}{6}$ et une homothétie de rapport $\sqrt{3}$, compte non tenu des pics parasites dûs à des atomes symétriquement indépendants dont la différence de cote est fortuitement $\frac{c}{3}$.

En conséquence, dans la section de Harker, $w = \frac{1}{3}$, qui correspond à notre première hypothèse structurale (Figure 11), les 3 molécules indépendantes se trouvent superposées, ce qui explique qu'il nous ait été impossible de localiser ainsi les atomes. Toutefois, l'existence d'un pic intense correspondant aux atomes d'oxygène groupés autour des axes ternaires nous a confirmé la validité de l'hypothèse concernant l'établissement des liaisons hydrogène.

2 - Etude à trois dimensions

Nous avons donc pu, en première approximation, adopter pour l'o-crésol le groupe $P\,3_1\,1\,2$ et supposer que les molécules admettaient comme axes de symétrie les axes binaires qui sont aux cotes $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. Ceci implique que l'angle α des plans moléculaires avec les apothèmes soit nul. Des calculs de distances entre le groupe méthyl d'une molécule et l'hydrogène en ortho du groupe hydroxyle de la molécule voisine, associée à la première par liaison hydrogène, nous ont permis d'affirmer que l'angle de rotation β d'une molécule autour de son axe binaire était au moins de 40° ; d'autre part, on peut supposer que la distance entre les plans de 2 molécules déduites l'une de l'autre par la translation $\vec{c}$ doit rester supérieure à 3 Å, ce qui implique $|\beta| < 60°$.

Les molécules 1, 2, 3 étant placées ainsi que l'indique la figure 11, soit à la cote $z = 0$, soit à la cote $z = \frac{1}{2}$, nous leur avons fait subir une rotation $\beta = \pm 55°$ et nous avons effectué des calculs de facteurs de structure $F(h\,k\,1)$ et $F(h\,k\,2)$ dans les différents cas possibles.

L'hypothèse la plus satisfaisante (cote égale à 0 et $\beta = + 55°$ pour les 3 molécules) fut alors prise comme point de départ de calculs d'affinement.

Tout d'abord, l'application du programme SAPHIR n'a pas conduit à un affinement convergent, les positions atomiques initiales n'étant pas assez proches des positions réelles. Par contre, un programme mis au point par Vallino (10) nous a permis de résoudre la structure. Ce programme affine par moindres carrés les positions des molécules considérées comme entités rigides. On utilise le système d'axes suivant, OX confondu avec $\vec{a}$, OZ confondu avec $\vec{c}$, OY tel que le trièdre OXŶZ soit trirectangle et direct, et on repère la position de chaque molécule par 6 para-

mètres : les coordonnées de son barycentre, les paramètres directeurs de la normale à son plan (dans le cas du groupe $P\,3_1$, la cote d'une des molécules est fixée par le choix de l'origine).

Au bout de 6 cycles portant sur 270 réflexions, le facteur de reliabilité est passé de 0,63 à 0,17. Au cours de ce travail, tous les atomes ont été affectés du même coefficient d'agitation thermique isotrope $B = 1,4\ \text{Å}^2$ déterminé par la méthode de Wilson. Divers essais d'affinement ont permis de placer correctement les groupes méthyl.

Le tableau II. 1 donne les valeurs des translations et des rotations effectuées par les 3 molécules entre le ler et le dernier cycle d'affinement, par rapport au système d'axes oxyz .

La figure 13 montre l'arrangement des molécules projetées sur le plan xoy.

TABLEAU II. 1

Les valeurs des translations et des rotations.

	transl. //OX	transl. //OY	transl. //OZ	R_x	R_y	R_z
Mol. I	0,72 A	-0,13 A	-0,03 A	-8°23	0°89	-17°33
Mol. II	-0,76 A	-0,05 A	0,82 A	1°25	1°58	13°93
Mol. III	-0,33 A	-0,19 A	fixé	2°86	0°81	-4°68

3 - Affinement de la structure et localisation des atomes d'hydrogène

Les valeurs ainsi obtenues pour les coordonnées de chaque atome ont été ensuite affinées par le programme SAPHIR, ainsi que le coefficient d'agitation thermique isotrope de chaque

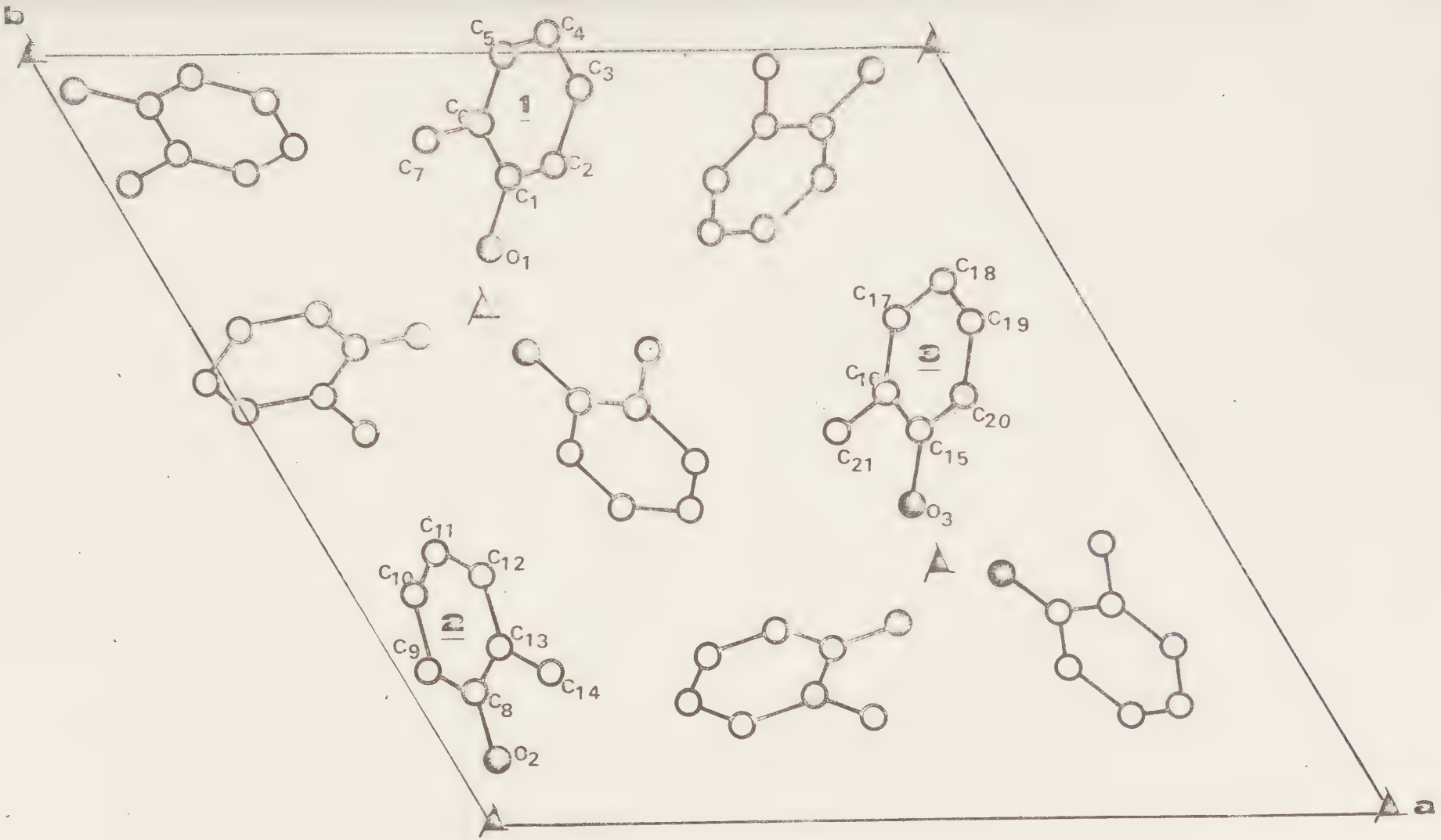


Fig13: PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT L'AXE $\vec{c}$

atome et le facteur de remise à l'échelle absolue de chaque strate $h\,k\,l_o$. La pondération adoptée est la suivante

$$F_o < 25 \qquad w = 1$$

$$F_o > 25 \qquad w = (25/F_o)^2$$

Le facteur de reliabilité est passé de 0,26 à 0,11.

Une série différence tridimensionnelle dont la projection parallèlement à l'axe c est représentée Figure 14 a permis de localiser tous les atomes d'hydrogène, dont les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope ont également été affinés, abaissant ainsi le facteur R à la valeur 0,10.

L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène a réduit R jusqu'à la valeur 0,08.

III - Description de la structure

1 - Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique

Le tableau II. 2 donne la liste des coordonnées atomiques (la cote de O_3 est fixée par le choix de l'origine) et le tableau II. 3 les paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope. A côté de chaque grandeur figure son écart-type.

Le tableau II. 4 donne les magnitudes des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique, dont les cosinus directeurs ont été calculés dans le système d'axes OXYZ mentionné plus haut. On a également noté les valeurs des coefficients B en fin d'affinement isotrope. On constate que l'anisotropie est peu accentuée; les axes de plus grande agitation des atomes d'oxygène sont perpendiculaires aux plans moléculaires, ceux des atomes de carbone sont peu inclinés sur ces plans.

LIGNES DE NIVEAU ESPACEES DE 0.07 eÅ^{-3}
PREMIER CONTOUR A 0.25 eÅ^{-3}

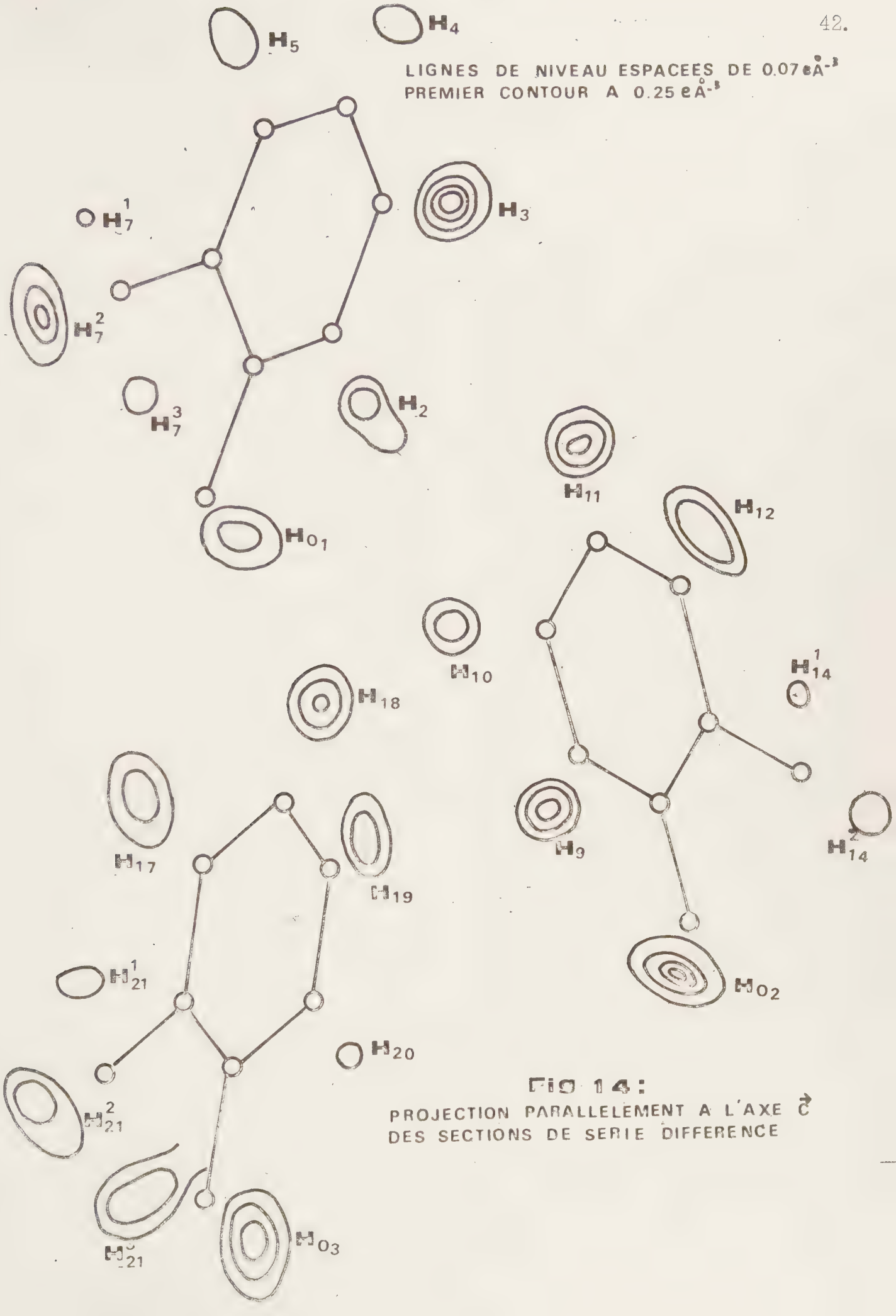


Fig 14 :
PROJECTION PARALLELEMENT A L'AXE $\vec{c}$
DES SECTIONS DE SERIE DIFFERENCE

TABLEAU II. 2 - Les coordonnées atomiques

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
C_1	0,4504(4)	0,8346(4)	0,007(1)	H_2	0,508(7)	0,817(7)	-0,31(2)
C_2	0,5136(4)	0,8536(4)	-0,165(1)	H_3	0,633(5)	0,953(5)	-0,32(1)
C_3	0,5870(5)	0,9455(5)	-0,199(1)	H_4	0,653(8)	0,094(8)	-0,09(2)
C_4	0,5946(5)	0,0168(5)	-0,055(5)	H_5	0,538(5)	0,028(5)	0,25(1)
C_5	0,5318(5)	0,9968(5)	0,116(1)	H_7^1	0,328(5)	0,863(5)	0,27(1)
C_6	0,4571(4)	0,9038(5)	0,155(1)	H_7^2	0,398(7)	0,957(7)	0,38(2)
C_7	0,3888(5)	0,8826(5)	0,345(1)	H_7^3	0,422(7)	0,854(6)	0,46(2)
O_1	0,3777(3)	0,7436(3)	0,041(1)	HO_1	0,378(4)	0,713(4)	-0,10(1)
C_8	0,0702(4)	0,1707(4)	0,118(1)	H_9	0,013(4)	0,176(4)	0,38(1)
C_9	0,0331(5)	0,2019(5)	0,286(1)	H_{10}	0,022(6)	0,308(6)	$0,43(1_5)$
C_{10}	0,596(5)	0,2956(5)	0,301(1)	H_{11}	0,144(4)	0,421(4)	0,13(1)
C_{11}	0,1232(6)	0,3600(5)	0,139(1)	H_{12}	0,182(6)	0,359(6)	$0,83(1_5)$
C_{12}	0,1571(5)	0,3254(5)	-0,030(1)	H_{14}^1	0,122(6)	0,150(6)	$0,67(1_5)$
C_{13}	0,1313(4)	0,2306(4)	-0,048(1)	H_{14}^2	0,193(7)	0,163(6)	0,82(2)
C_{14}	0,1670(5)	0,1948(5)	-0,236(1)	H_{14}^3	0,205(5)	0,247(5)	0,67(1)
O_2	0,0449(3)	0,0772(3)	0,104(1)	HO_2	0,026(4)	0,982(5)	0,87(1)
C_{15}	0,7359(4)	0,5031(4)	-0,013(1)	H_{17}	0,769(4)	0,699(4)	0,29(1)
C_{16}	0,7259(5)	0,5551(5)	0,158(1)	H_{18}	0,908(4)	0,769(4)	0,03(1)
C_{17}	0,7847(5)	0,6503(5)	0,162(5)	H_{19}	0,889(5)	0,665(5)	-0,32(1)
C_{18}	0,8575(5)	0,6962(6)	0,000(2)	H_{20}	0,800(6)	0,507(6)	-0,34(1)
C_{19}	0,8657(5)	0,6433(6)	-0,167(5)	H_{21}^1	0,593(5)	0,477(5)	0,26(1)
C_{20}	0,8054(5)	0,5463(5)	-0,173(1)	H_{21}^2	0,642(5)	0,426(5)	0,27(1)
C_{21}	0,6476(5)	0,5065(6)	0,337(5)	H_{21}^3	0,658(7)	0,568(7)	0,41(2)
O_3	0,67772(3)	0,4064(3)	-0,018 choix origine	HO_3	0,691(5)	0,367(5)	-0,14(1)

TABLEAU II.3 - Les paramètres d'agitation thermique anisotrope X 10

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C_1	18(3)	17(3)	148(19)	8(3)	0(6)	4(6)
C_2	30(4)	28(3)	141(19)	16(3)	0(6)	0(6)
C_3	27(4)	42(4)	207(24)	14(3)	8(7)	25(8)
C_4	44(5)	36(4)	265(30)	11(4)	1(9)	22(9)
C_5	42(5)	30(4)	219(26)	8(4)	16(8)	20(8)
C_6	24(3)	31(3)	155(20)	14(3)	-8(6)	-12(6)
C_7	39(4)	48(5)	171(23)	21(4)	9(7)	-22(8)
O_1	26(3)	25(2)	219(16)	7(2)	28(5)	-7(5)
C_8	27(3)	25(3)	94(19)	13(3)	-16(6)	2(6)
C_9	34(4)	38(4)	141(21)	18(3)	-3(7)	5(7)
C_{10}	45(5)	38(4)	231(26)	26(4)	-31(8)	-33(8)
C_{11}	51(5)	27(4)	268(28)	16(4)	-41(9)	-16(8)
C_{12}	41(5)	25(4)	248(26)	6(3)	-18(8)	40(8)
C_{13}	25(3)	29(4)	155(21)	14(3)	-18(6)	1(6)
C_{14}	38(4)	48(5)	167(24)	18(4)	12(8)	16(8)
O_2	33(3)	23(2)	183(14)	13(2)	26(5)	10(5)
C_{15}	23(3)	21(3)	152(19)	9(3)	-18(6)	-2(6)
C_{16}	33(4)	38(4)	142(22)	22(3)	-21(7)	2(7)
C_{17}	43(5)	35(4)	297(30)	18(4)	-62(10)	-41(9)
C_{18}	61(6)	36(4)	373(36)	21(4)	-82(12)	12(10)
C_{19}	41(5)	43(5)	265(30)	15(4)	-6(9)	45(9)
C_{20}	34(4)	33(4)	156(23)	14(3)	1(7)	21(7)
C_{21}	39(4)	49(5)	230(25)	23(4)	-6(8)	-48(9)
O_3	26(2)	21(2)	172(15)	4(2)	27(5)	0(5)

TABLEAU II.4

Magnitudes des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique et coefficients d'agitation thermique isotrope.

	$B_1(A^2)$	$B_2(A^2)$	$B_3(A^2)$	$B_{isotr.}$		$B_1(A^2)$	$B_2(A^2)$	$B_3(A^2)$	$B_{isotr.}(A^2)$
C_1	2,12	1,52	1,32	1,7	C_{12}	5,92	2,80	1,16	3,0
C_2	2,44	2,00	1,96	1,8	C_{13}	2,84	2,36	1,32	2,0
C_3	4,28	2,52	2,04	2,9	C_{14}	4,36	3,32	2,08	3,3
C_4	5,00	3,72	2,40	3,6	O_2	3,56	1,92	1,68	2,4
C_5	4,60	3,48	1,84	3,3	C_{15}	2,80	1,76	1,36	2,0
C_6	2,80	2,04	1,76	2,2	C_{16}	3,24	2,88	1,24	2,4
C_7	4,48	3,24	1,76	2,9	C_{17}	5,96	3,08	1,56	3,4
O_1	4,28	2,04	1,52	2,5	C_{18}	8,68	3,12	1,64	4,3
C_8	2,48	1,96	0,88	1,7	C_{19}	5,88	3,20	2,00	3,7
C_9	3,16	2,76	1,92	2,5	C_{20}	3,56	2,72	1,68	2,7
C_{10}	4,76	2,64	2,00	3,1	C_{21}	5,40	3,08	1,80	3,4
C_{11}	5,52	2,92	1,96	3,4	O_3	3,84	1,92	1,24	2,2

2 - Plans moléculaires

Les équations des plans des 3 molécules, calculées par la méthode des moindres carrés, sans tenir compte des atomes d'hydrogène, dans le système d'axes OXYZ, l'unité étant l'angström, sont les suivantes :

$$X - 0,223\,Y + 0,785\,Z = -2,063$$
$$X + 0,217\,Y + 0,720\,Z = 0,765$$
$$X - 0,159\,Y + 0,717\,Z = 6,771$$

Les distances de chacun des atomes au plan moyen de la même molécule sont reportées dans le tableau II. 5 . La moyenne de ces distances, 0,009 Å est inférieure aux écarts-type (σ = 0,015 Å pour le carbone, σ = 0,009 Å pour l'oxygène).

Les distances entre les plans de 2 molécules déduites par la translation $\vec{c}$, sont respectivement 3,61 , 3,43 et 3,42 Å.

Les angles des plans moléculaires avec les plans cristallins sont reportés dans le tableau II. 6 ainsi que les angles α entre les plans moléculaires et les apothèmes de la maille.

3 - Distances interatomiques et angles de valence

Les longueurs des liaisons sont reportées en figure 15 (σ = 0,02 Å) . On observe certains écarts par rapport aux valeurs admises, mais comme dans le para-crésol, ils ne sont pas systématiques dans les 3 molécules et ne peuvent donc qu'être attribués aux conditions géométriques d'empilement des molécules.

Les longueurs des liaisons carbone hydrogène comprises entre 0,88 et 1,18 Å (σ = 0,15 Å) sont compatibles avec la valeur admise.

La figure 16 donne les angles de valence (σ = 80').

Nous reviendrons dans le chapitre IV sur les déformations qu'on peut observer.

TABLEAU II. 5

Les distances des atomes aux plans moyens (Å)

C_1	- 0,006	C_8	0,014	C_{15}	-0,010
C_2	0,007	C_9	-0,024	C_{16}	0,006
C_3	0,007	C_{10}	-0,009	C_{17}	-0,005
C_4	-0,006	C_{11}	0,009	C_{18}	0,012
C_5	-0,008	C_{12}	0,014	C_{19}	-0,006
C_6	0,004	C_{13}	0,004	C_{20}	-0,004
C_7	0,008	C_{14}	-0,024	C_{21}	-0,005
O_1	-0,007	O_2	0,017	O_3	0,011

TABLEAU II. 6

Les angles des plans moléculaires et des plans cristallins

	molécule I	molécule II	molécule III
angle avec O a b ( )	53°	55°	55°
angle avec O b c	54°	39°	51°
angle avec O c a	39°	37°	36°
α	10°	10°	7°

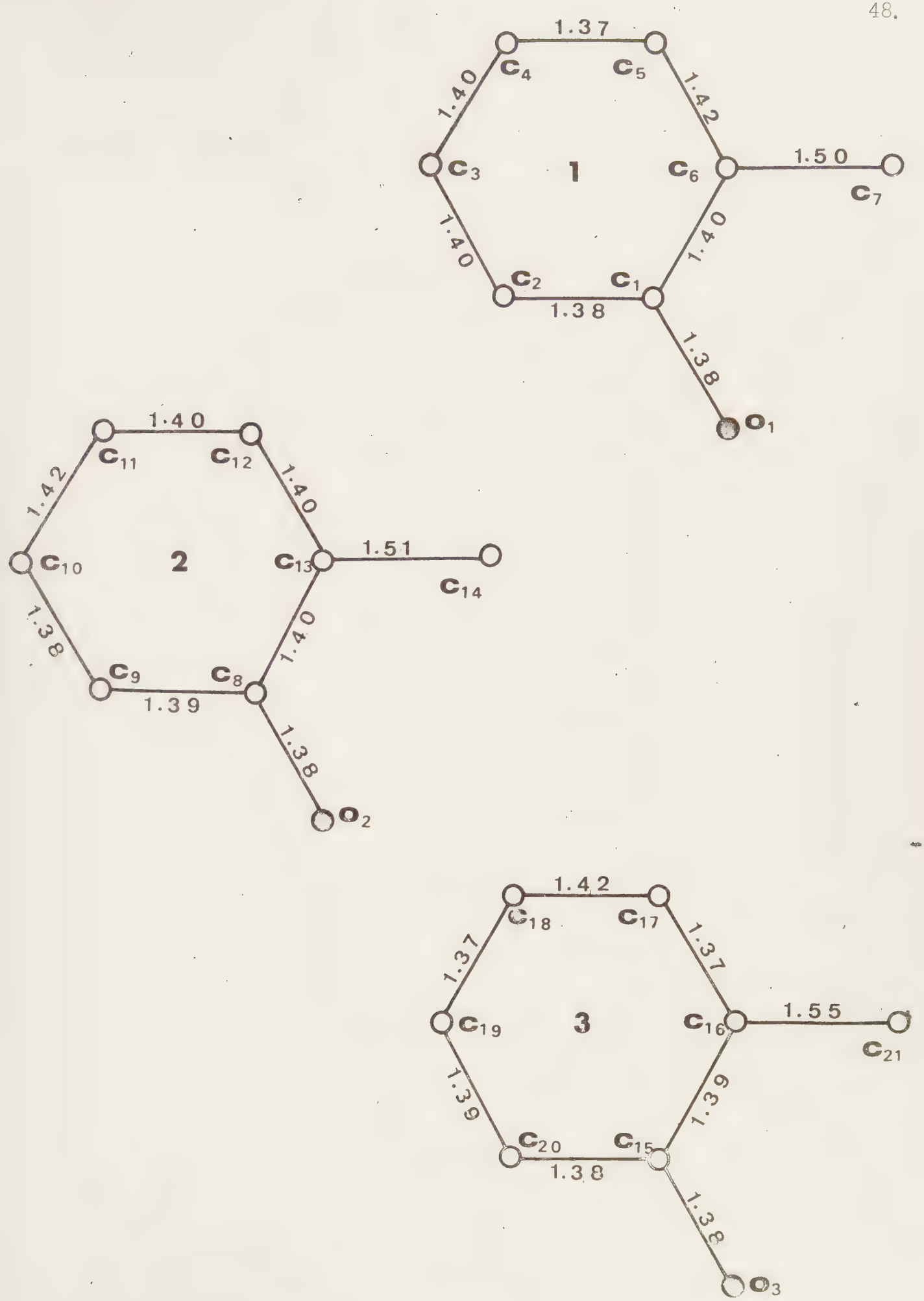


Fig 15: DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

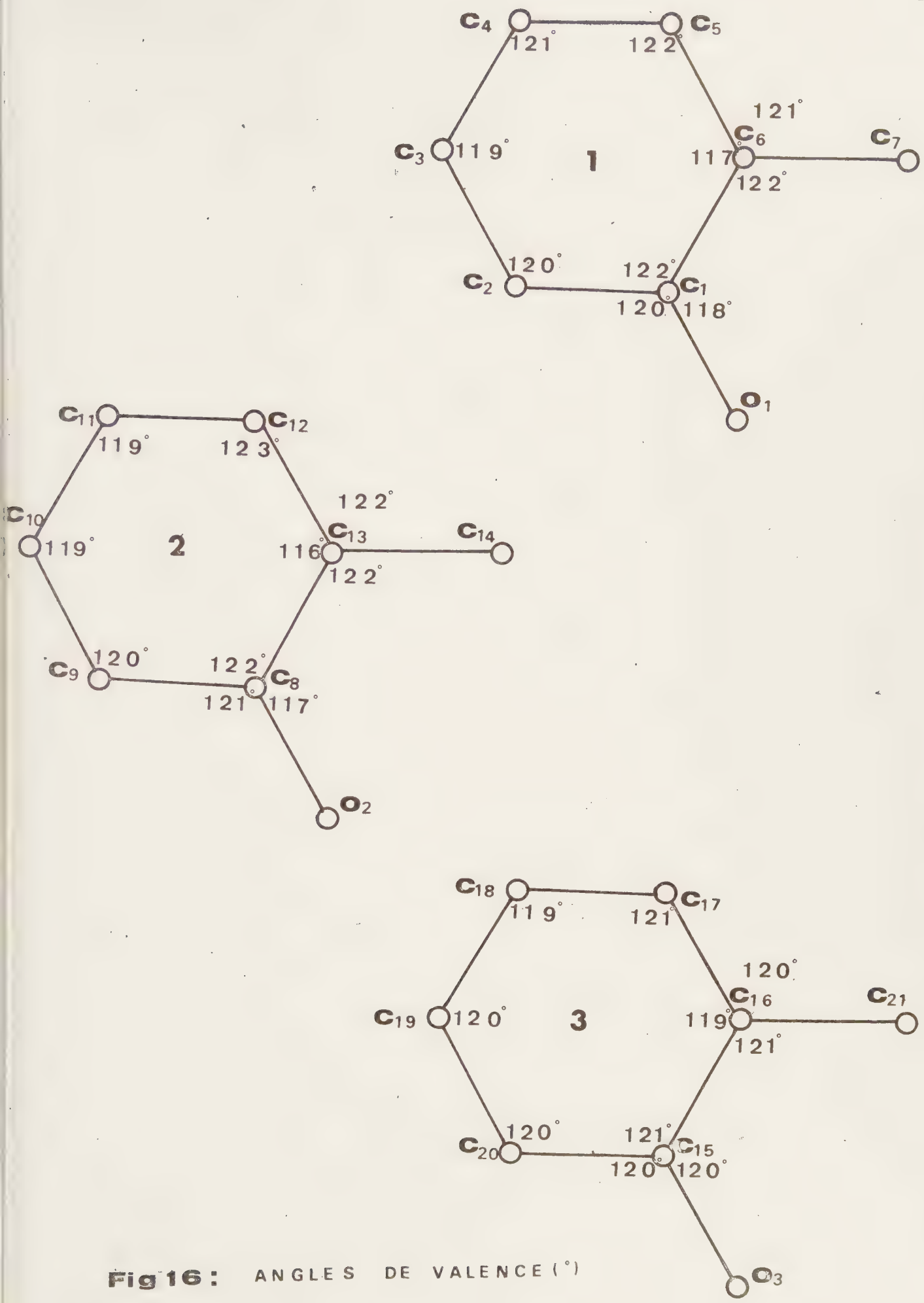
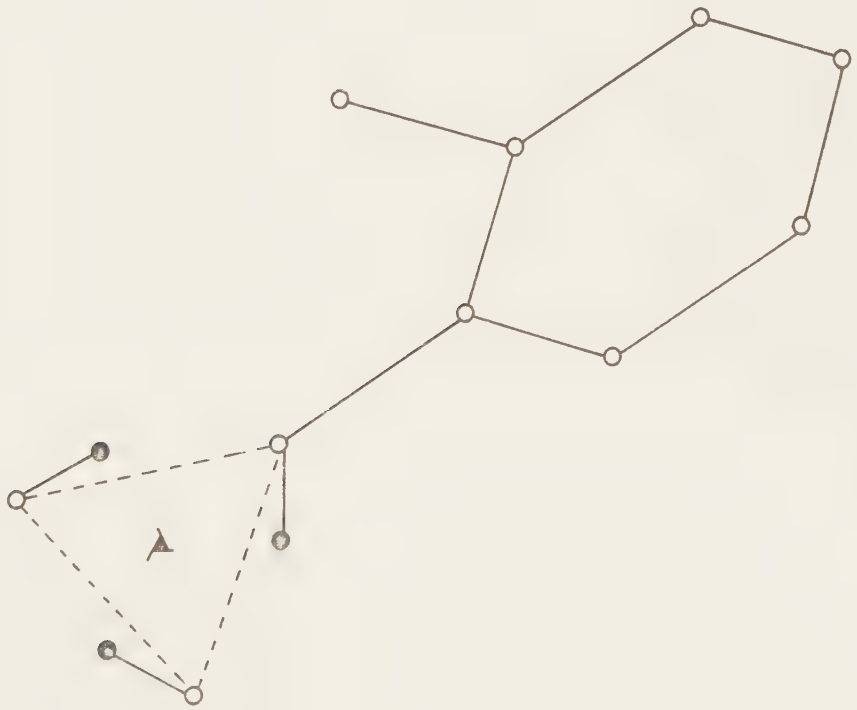


Fig 16 : ANGLES DE VALENCE (°)

TABLEAU II. 7

Les longueurs et les angles des liaisons hydrogène

	molécule I	molécule II	molécule III
O - O'	2,74 Å (0,01)	2,75 Å (0,01)	2,77 Å (0,01)
O - H	1,0 (0,1)	0,8 (0,1)	1,1 (0,1)
O - H"	1,8 (0,1)	2,0 (0,1)	1,7 (0,1)
O H O'	159° (17°)	165° (27°)	170° (34°)
H O O'	7° (15°)	11° (24°)	4° (24°)
H O' O	13° (18°)	5° (16°)	6° (29°)
C O H"	145° (7°)	139° (6°)	132° (10°)
H" O H	113° (9°)	100° (10°)	100° (12°)
C O H	103° (7°)	119° (11°)	118° (12°)
angle de O-H et du plan moléculaire	14°	9°	5°
angle de O-H" et du plan moléculaire	7°	29°	19°



4 - Liaisons hydrogène

Les distances entre atomes d'oxygène confirment l'existence des liaisons hydrogène. Les molécules symétriquement indépendantes forment trois séries de chaînes autour des axes ternaires hélicoïdaux. La cohésion est donc supérieure dans cette direction qui correspond effectivement à l'axe d'allongement du cristal.

La longueur et les angles des liaisons hydrogène ainsi établies sont reportés dans le tableau II. 7 avec la convention de numérotage indiquée figure 17.

On constate que l'hydrogène du groupe hydroxyle vient se placer, par rapport à la liaison C-O, du côté opposé au groupe méthyl.

Nous reviendrons ultérieurement sur les caractéristiques de ces liaisons.

Les molécules appartenant à des chaînes différentes sont liées par des contacts de Van der Waals assez lâches, les distances les plus proches entre atomes de carbone sont de 3,60 et 3,62 Å.

CHAPITRE III

Structure du méta-crésol

I - Caractères cristallographiques élémentaires

1 - Formation des cristaux

Le méta-crésol est un liquide visqueux, incolore, dont le point de cristallisation est de 11° C, mais qui présente une importante surfusion. Nous avons utilisé le méta-crésol Merck, auquel nous avons fait subir une distillation sous vide.

Nous avons tout d'abord tenté de faire croître des monocristaux, directement sur la tête goniométrique, à partir du méta-crésol liquide contenu dans un capillaire, par un procédé décrit par Renaud et Fourme (11) et utilisé au laboratoire par S. JAMET (12) pour l'étude de la structure de l'éthylènediamine. Mais nous n'avons jamais réussi à obtenir un monocristal; cet échec provient sans doute du phénomène de surfusion et de la difficulté que nous avions à garder au fond du capillaire un germe assez petit pour amorcer la croissance d'un seul monocristal.

Nous avons alors essayé de les préparer en introduisant un germe dans le liquide surfondu, maintenu à une température un peu inférieure à son point de cristallisation. nous avons laissé croître, quelques minutes,les aiguilles qui se développaient rapidement au sein du liquide, puis nous avons éliminé le liquide en excès et rincé les cristaux à l'éther de pétrole. Nous avons ensuite introduit les cristaux à tester dans un tube capillaire en verre de Lindeman, scellé à une extrémité et fixé celui-ci sur la tête goniométrique à l'aide de pâte à modeler. Toutes ces manipulations ont eu lieu dans une boîte à gants à température réglable (Secasi). Le transport de la tête goniométrique sur l'appareil d'enregistrement s'est effectué en l'enfonçant dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Ce procédé nous a permis d'obtenir assez facilement des monocristaux, sous forme d'aiguilles cylindriques de 5 mm de long et de 0,5 mm de diamètre environ.

2 - Paramètres et groupe spatial

Les paramètres de la maille monoclinique ont été mesurés à partir des diagrammes de Weissenberg et de cristal tournant obtenus à -130° C par rotation autour de l'axe d'allongement $\vec{b}$ des cristaux.

$$a = 25,90 \pm 0,20 \text{ Å}$$
$$b = 6,14 \pm 0,06 \text{ Å}$$
$$c = 33,06 \pm 0,20 \text{ Å}$$
$$\beta = 133,9° \pm 0,2°$$

L'erreur importante sur les paramètres a et c provient surtout de l'angle β évalué à 0°2 près sur les diagrammes de Weissenberg, ce qui entraîne une erreur de 4/1000° sur a et c.

Nous avons alors essayé d'affiner ces paramètres par une méthode mise au point par Main et Woolfson (13), qui utilise la mesure du dédoublement des réflexions dues aux rayonnements K_{α_1} et K_{α_2} du cuivre, pour les grands angles de Bragg. Cette méthode ne nous a pas permis d'améliorer la précision de nos résultats, car la forme des taches de diffraction rendait peu précise la mesure du dédoublement K_α.

Les extinctions systématiques observées h o l pour l = 2n + 1 ne permettent pas de choisir entre les groupes Pc, P2/c et $P2_1/c$.

L'enregistrement des clichés de précession donnant les réflexions o k o aurait peut-être permis de lever l'ambiguité, mais la faible valeur du point de fusion du cristal rendant difficile son transfert du goniomètre de Weissenberg à l'appareil de précession, nous avons préféré essayer d'abord d'autres méthodes.

3 - Densité et contenu de la maille

Des mesures approchées de densité par flottaison ont donné d = 1,1 ± 0,1 et nous ont permis d'affirmer que la maille contenait 24 molécules, ce qui correspond à une densité théorique de 1,12 ± 0,2 à -190° C.

II - Résolution de la structure

1 - Principe

Les méthodes directes sont les seules avec lesquelles nous pouvions espérer résoudre une structure comportant 48 atomes en position générale (ou 96 dans l'hypothèse du groupe Pc), sans atome lourd.

Rappelons rapidement les formules permettant la détermination des phases $\varphi_{\vec{H}}$ des facteurs de structure $F_{\vec{H}}$ ($\vec{H}$ est un vecteur de l'espace réciproque, de coordonnées h k l). Le facteur de structure normalisé $E_{\vec{H}}$ est donné par l'expression :

$$E_{\vec{H}} = |E_{\vec{H}}| \, e^{i\varphi_{\vec{H}}} = \frac{1}{\sigma\, 1/2} \sum_{j=1}^{N} Z_j \, e^{2 i \pi \vec{H}.\vec{r}}$$

$$\sigma\, n = \sum_{j=1}^{N} Z_j^{\,n}$$

Z_j numéro atomique de l'atome j

N nombre d'atomes dans la maille

La formule des tangentes due à Karle& Hauptman (14, 15) :

$$\operatorname{tg} \varphi_{\vec{H}} \simeq \frac{\Sigma_{\vec{K}} \, |E_{\vec{K}} \, E_{\vec{H}-\vec{K}}| \, \sin (\varphi_{\vec{K}} + \varphi_{\vec{H}-\vec{K}})}{\Sigma_{\vec{K}} \, |E_{\vec{K}} \, E_{\vec{H}-\vec{K}}| \, \cos (\varphi_{\vec{K}} + \varphi_{\vec{H}-\vec{K}})}$$

est utilisée dans la plupart des méthodes directes ($\simeq$ signifie probablement égal).

Son emploi nécessite la connaissance d'un certain nombre de phases initiales : certaines sont fixées arbitrairement par le choix de l'origine (règles de Karle& Hauptman, 16), à d'autres sont attribuées des phases symboliques A, B... etc.

La relation Σ_2 (15)

$$\varphi_{\vec{H}} \quad < \varphi_{\vec{K}} + \varphi_{\vec{H}-\vec{K}} >_{\vec{K}}$$

qui est à la base de la méthode d'addition symbolique permet d'obtenir $\vec{H}$ avec une probabilité P :

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{tn} \left[\frac{\sigma 3}{\sigma_2^{3/2}} |E_{\vec{H}}| \sum_{\vec{K}} E_{\vec{K}} \quad E_{\vec{H}-\vec{K}} \right]$$

Enfin la relation Σ_1 :

$$\text{signe}\,(E_{2\vec{H}}) \simeq \text{signe}\,(E^2_{\vec{H}} - 1)$$

permet d'obtenir les signes des réflexions centro-symétriques paires avec une probabilité :

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th} \left[\frac{\sigma 3}{\sigma_2^{3/2}} | E_{2\vec{H}} \quad (E^2_{\vec{H}} - 1) \right]$$

Le problème de la recherche des phases se simplifie dans le cas des structures centro-symétriques puisque $\varphi_{\vec{H}}$ ne peut prendre que les valeurs O et π. Cependant, la nouvelle version du programme MULTAN (17), que nous avons utilisée, est d'un emploi général. Elle applique une méthode multi solution que nous détaillerons plus loin.

2 - Création des informations statistiques $E(\vec{H})$

Nous avons mesuré 3835 réflexions parmi les 6750 réflexions de la sphère réciproque. Ces intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation ont été remises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson. Nous avons ensuite appliqué le programme MEDIR écrit au Laboratoire, qui calcule les facteurs de structure normalisés. Ce programme permet de lever certaines ambiguités sur le groupe spatial. A cet effet, il calcule les valeurs suivantes :

$$<|E|>, \quad <|E^2|>, \quad <|E^2-1|>, \quad \%|E|>3, \quad \%|E|>2$$

$\%|E|>1$ qui sont comparées aux valeurs théoriques centro-symétriques ou non centro-symétriques (Tableau III. 1).

TABLEAU III. 1

Moyennes statistiques et distribution des E

	expérimental	théorique centro-sym.	théorique non centro-sym.
$\langle\|E\|\rangle$	0,621	0,798	0,886
$\langle\|E^2-1\|\rangle$	1,049	0,968	0,736
$\langle E^2 \rangle$	0,879	1,000	1,000
$\%\|E\| > 3$	0,5%	0,3%	0,01%
$\%\|E\| > 2$	4,4%	5%	1,8%
$\%\|E\| > 1$	27,8%	32%	36,8%

L'écart entre les moyennes théoriques et les moyennes expérimentales n'est pas dû à une mauvaise estimation des facteurs de remise à l'échelle absolue et du coefficient de température global, comme le confirmera l'affinement, mais au nombre important de réflexions d'intensité trop faible pour être mesurable. De plus, avec une chambre de Weissenberg en 2 parties, les réflexions correspondant aux faibles valeurs de $\sin\theta$ ne sont pas enregistrées et compte tenu des valeurs relativement élevées des paramètres $\vec{a}$ et $\vec{c}$, cela entraîne l'absence d'environ 90 réflexions.

Par contre, la distribution statistique des E indique nettement une structure centro-symétrique. A ce stade de notre étude, les deux groupes spatiaux P 2/c et P 2_1/c restaient donc possibles.

Nous avons calculé les projections de la fonction de Patterson, parallèlement aux axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$:

$$P(o,\ v, w) = \sum_k \sum_l \left|F_{o\,k\,l}\right|^2 \cos\left[2\pi\,(k\,v + l\,w)\right]$$

$$P\,(u,\ v,\ o) = \sum_h \sum_k \left|F_{h\,k\,o}\right|^2 \cos\left[2\pi\,(h\,u + k\,v)\right]$$

La présence de pics intenses sur la ligne $v = \frac{1}{2}$ aurait permis d'affirmer l'existence d'un axe binaire hélicoïdal, mais étant donné le faible nombre de réflexions intervenant dans ce calcul, nous n'avons pu en tirer aucune conclusion.

3 - Application du programme MULTAN

Nous avons introduit 396 facteurs de structure normalisés tels que $E_{\vec{H}} > 1,8$.

Dans ce premier stade, le sous programme SIGMA 2 dresse la liste de toutes les relations $_2$ entre les réflexions introduites :

$$\varphi_{\vec{H}} \quad \varphi_{\vec{K}} + \varphi_{\vec{H}-\vec{K}}$$

et de leur pondération $K_{\vec{H}}, \vec{K} = \frac{2\,\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} \left| E_{\vec{H}} \; E_{\vec{K}} \; E_{\vec{H}-\vec{K}} \right|$

Ensuite, le sous programme CONVERGE applique la relation $_1$ (en général, les informations qu'elle donne sont peu utilisables car elles ont une faible probabilité).

Puis CONVERGE recherche par un procédé itératif les réflexions dont les phases serviront de point de départ à l'application de la formule des tangentes (3 réflexions pour le choix de l'origine et 4 réflexions auxquelles on attribuera un signe symbolique). Le choix se fait en calculant pour chaque réflexion une fonction $\alpha_{\vec{H}}$ (15,18), qui est fonction croissante du nombre d'informations concordantes sur la valeur de $\varphi_{\vec{H}}$. Le tableau III. 2 donne la base de départ que nous avons obtenue dans l'hypothèse du groupe $P\,2_1/c$.

TABLEAU III. 2 : Réflexions de la base

h	k	l	E	phase
$\overline{16}$	3	5	6,25	0°
$\overline{20}$	2	13	3,29	0°
$\overline{13}$	3	27	3,14	0°
$\overline{20}$	2	14	4,26	0° ou 180° (A)
$\overline{20}$	3	13	3,83	0° ou 180° (B)
$\overline{13}$	3	23	3,28	0° ou 180° (C)
$\overline{6}$	2	13	2,75	0° ou 180° (D)

Enfin le sous programme FASTAN attribue à chaque symbole une valeur (0 ou π pour le groupe $P\,2_1/c$) et donne naissance, à partir de chaque ensemble à une solution, par application de la formule des tangentes pondérée, ou, de la relation de Sayre, également pondérée, pour les structures centro-symétriques :

$$\text{signe}\,(E_{\vec{H}}) = \text{signe}\,\Big(\sum_{\vec{K}} W_{\vec{K}} \cdot W_{\vec{H}-\vec{K}} \cdot E_{\vec{K}} \cdot E_{\vec{H}-\vec{K}}\Big)$$

avec $W_{\vec{K}} = \text{th}\,\dfrac{\alpha\,\vec{K}}{2}$

A chaque solution est attribué un indice de mérite $\Sigma\,\alpha_{\vec{H}}$, qui est une mesure de la cohérence de l'ensemble des signes obtenus.

Dans un premier essai, nous avons supposé que le méta-crésol appartenait au groupe $P\,2_1/c$ et avons obtenu une solution dont l'indice de mérite 1,18 avait une valeur nettement supérieure aux autres. Un autre essai, effectué en adoptant le groupe P 2/c n'a donné aucune solution satisfaisante.

4 - Calcul de série E

Nous avons calculé une série de Fourier tridimensionnelle construite sur les 396 E dont les signes correspondent à la solution présentant le meilleur indice de mérite.

Les sections effectuées perpendiculairement à l'axe binaire $\vec{b}$ ont fait apparaître partiellement la structure. La figure 18 représente la projection de ces sections parallèlement à l'axe $\vec{b}$, les molécules I, II, III et IV sont nettement visibles, les deux autres sont incomplètes, mais l'existence de liaisons hydrogène, prévisibles entre les molécules I, III, VI d'une part et les molécules II, IV, V d'autre part, nous a permis de placer approximativement toutes les molécules.

Les intensités des pics, calculées en unités arbitraires, sont comprises entre 9 et 5. Il apparaît 3 pics parasites d'intensité 5.

1° CONTOUR : INTENSITE 5

ESPACEMENT : 1 UNITE

○ PIC PARASITE

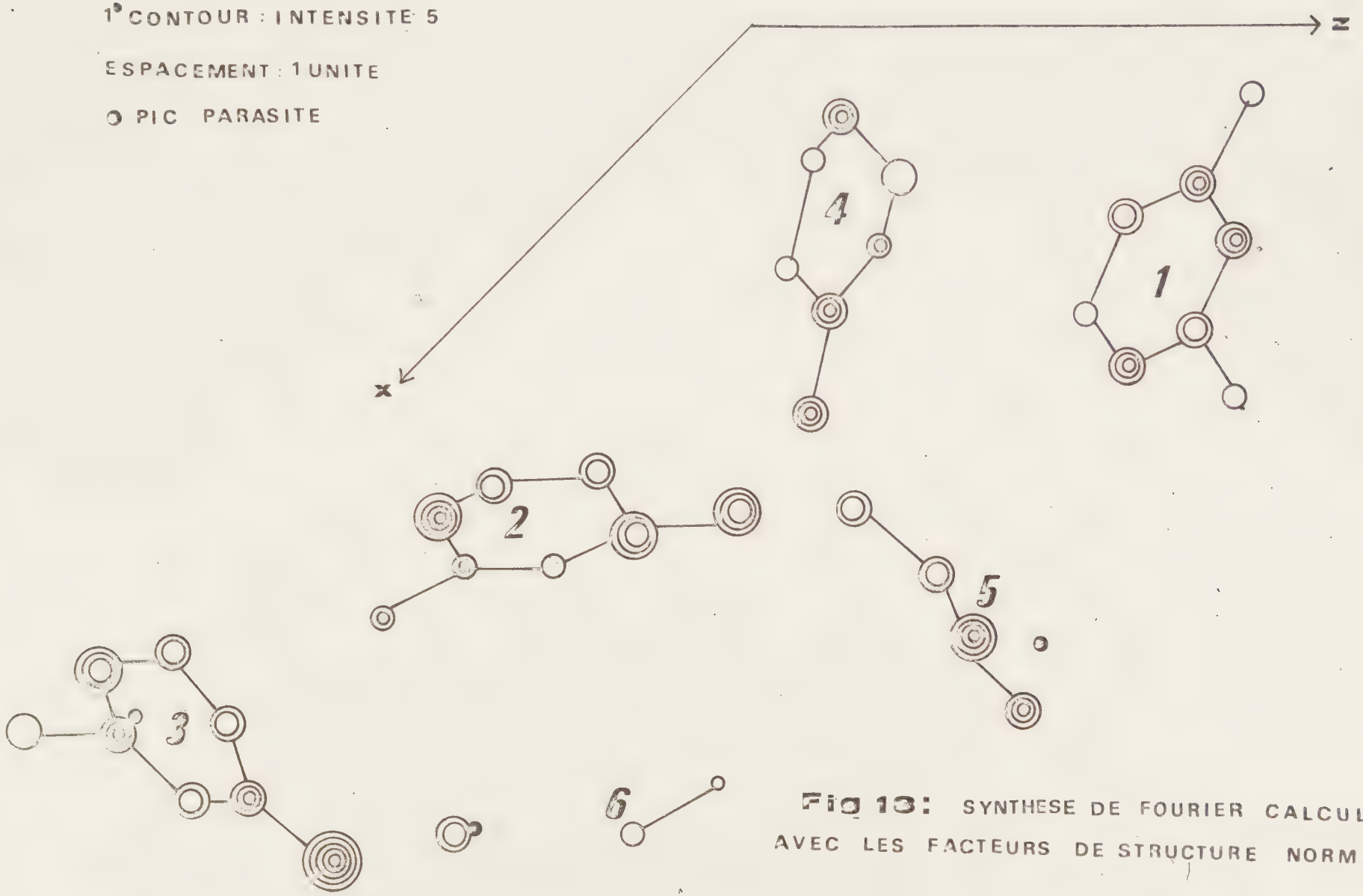


Fig 13: SYNTHESE DE FOURIER CALCULEE AVEC LES FACTEURS DE STRUCTURE NORMALISES

5 - Affinement de la structure et localisation des atomes d'hydrogène

Le caractère partiel de la structure révélée par le calcul de la série E nous a obligée à procéder d'abord à des affinements moléculaires (10) en essayant les 2 positions possibles des groupes méthyl des molécules IV, V et VI.

Au cours de ce calcul, portant sur 335 facteurs de structure, tous les atomes ont été affectés du même coefficient d'agitation thermique isotrope, déterminé par la méthode de Wilson, $B = 1,7\ \mathring{A}^2$.

Pour l'un de ces essais le facteur de reliabilité est passé au bout de 6 cycles de 0,36 à 0,14 . La figure 19 représente l'arrangement des molécules, projeté parallèlement à l'axe $\vec{b}$.

L'affinement portant sur les 3835 réflexions mesurables de la sphère réciproque et utilisant le programme SAPHIR a été conduit de la façon suivante :

- 3 cycles sur les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène ont réduit le facteur R à la valeur 0,13.
- 3 cycles sur les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de carbone et d'oxygène ainsi que sur les facteurs de remise à l'échelle absolue $h\ k_o\ l$ ont conduit à R = 0,12.
- Après l'introduction des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène, la valeur de R s'est abaissée à 0,096.

Une série différence tridimensionnelle a permis de placer les atomes d'hydrogène des groupes hydroxyle mais les atomes d'hydrogène des groupes méthyl étaient très mal localisés; les maximums de densité électronique qui leur correspondaient n'excédaient pas $0,35 e\mathring{A}^{-3}$, nous ne les avons donc pas introduits dans les affinements ultérieurs.

Les coordonnées des atomes d'hydrogène des cycles benzénique ont été affinées à partir de leur position théorique.

- Après deux cycles d'affinement sur les coordonnées de ces 30 atomes d'hydrogène, auxquels on avait affecté un coefficient de température égal à celui de l'atome porteur, en fin d'affinement isotrope, le facteur de reliabilité s'est fixé à la valeur 0,079. Deux derniers cycles sur les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène et leurs facteurs d'agitation thermique anisotrope a permis d'obtenir

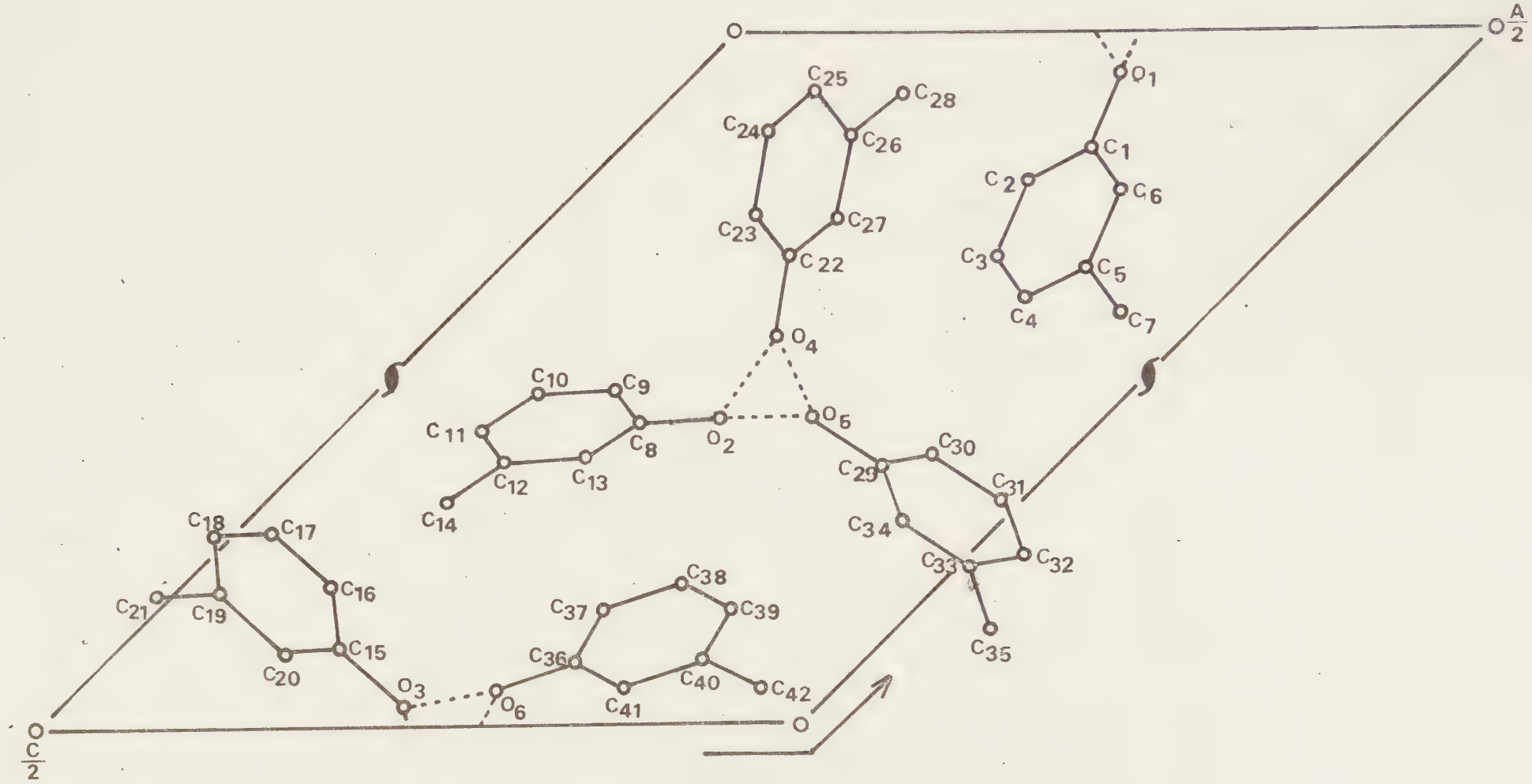


Fig 19: PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT L'AXE $\vec{B}$
LES POINTILLES REPRESENTENT LES LIAISONS HYDROGENE

R = 0,076. La pondération adoptée était la suivante :

F_o 50 $\quad w = 1$

F_o 50 $\quad w = (50/F_o)^2$

Notons que les signes des 396 facteurs de structure obtenus par MULTAN se sont révélés exacts, sauf 3 d'entre eux.

III - Description de la structure

1 - Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique

Le tableau III. 3 donne la liste des coordonnées atomiques et le tableau III. 4 les paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope. A côté de chaque grandeur figure son écart-type.

Le tableau III. 5 donne les magnitudes des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique, rapportés au système d'axes suivant: OY confondu avec $\vec{b}$, OZ confondu avec $\vec{c}$, et OX tel que le trièdre OXYZ soit trirectangle et direct; il donne également les coefficients d'agitation thermique obtenus en fin d'affinement isotrope.

2 - Equations des plans moléculaires

Les équations des plans des 6 molécules, calculées par la méthode des moindres carrés, en excluant les atomes d'hydrogène et les groupes méthyl, dans le système d'axes OXYZ mentionné plus haut, l'unité étant l'angström, sont les suivants :

$X + 0,736\ Y - 0,201\ Z = 6,976$

$X - 0,597\ Y + 0,701\ Z = 7,067$

$X - 25,894\ Y - 38,128\ Z = - 460,565$

$X - 0,776\ Y - 0,627\ Z = - 0,291$

$X - 5,461\ Y + 9,618\ Z = 46,017$

$X + 0,753\ Y + 0,477\ Z = 12,957$

Les inclinaisons de ces plans sur le plan x o z sont respectivement pour les 6 molécules 54°2, 64°, 54°5, 56°6, 60°5, 55°7. Les distances entre les plans de 2 molécules déduites par la translation $\vec{b}$ sont 3,63 Å, 2,72 Å, 3,48 Å, 3,41 Å, 3,05 Å et 3,49 Å.

TABLEAU III.3

Coordonnées atomiques et leur écart-type

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
O_1	0,2888(2)	0,1756(5)	0,0368(1)	O_4	0,2255(2)	0,5309(6)	0,2177(1)
C_1	0,3118(2)	0,1353(7)	0,0884(2)	C_{22}	0,1833(2)	0,5047(7)	0,1608(2)
C_2	0,2913(2)	0,2647(7)	0,1099(2)	C_{23}	0,1360(3)	0,3318(9)	0,1318(2)
C_3	0,3177(3)	0,2133(8)	0,1624(2)	C_{24}	0,0934(3)	0,3198(8)	0,0749(2)
C_4	0,3640(3)	0,0370(8)	0,1931(2)	C_{25}	0,0983(3)	0,4757(9)	0,0470(2)
C_5	0,3834(2)	-0,0938(7)	0,1705(2)	C_{26}	0,1477(2)	0,6471(7)	0,0767(2)
C_6	0,3569(2)	-0,0445(7)	0,1180(2)	C_{27}	0,1899(2)	0,6602(7)	0,1339(2)
C_7	0,4357(3)	-0,2845(8)	0,2042(2)	C_{28}	0,1556(3)	0,8161(9)	0,0472(2)
O_2	0,2356(1)	0,2068(5)	0,2764(1)	O_5	0,3041(2)	-0,1244(5)	0,2784(1)
C_8	0,1857(2)	0,1391(6)	0,2785(2)	C_{29}	0,3764(2)	0,1525(7)	0,3110(2)
C_9	0,1503(2)	-0,0595(7)	0,2557(2)	C_{30}	0,4024(2)	-0,3347(7)	0,3045(2)
C_{10}	0,1016(2)	-0,1192(7)	0,2593(2)	C_{31}	0,4745(3)	-0,3531(9)	0,3370(2)
C_{11}	0,0879(2)	0,0179(7)	0,2849(2)	C_{32}	0,5214(3)	-0,1936(9)	0,3763(2)
C_{12}	0,1236(2)	0,2180(7)	0,3073(2)	C_{33}	0,4961(2)	-0,00136	0,3839(2)
C_{13}	0,1727(2)	0,2780(7)	0,3039(2)	C_{34}	0,4224(2)	0,0071(7)	0,3502(2)
C_{14}	0,1110(3)	0,3672(8)	0,3372(2)	C_{35}	0,5473(2)	0,1576(7)	0,4287(2)
O_3	0,2047(2)	-0,0173(5)	0,4773(1)	O_6	0,2605(2)	0,6382(5)	0,4668(1)
C_{15}	0,1304(2)	-0,0091(7)	0,4366(2)	C_{36}	0,2950(2)	0,6198(7)	0,4482(2)
C_{16}	0,0911(2)	-0,1676(6)	0,3950(2)	C_{41}	0,3435(2)	0,4514(7)	0,4670(2)
C_{17}	0,0170(2)	-0,1524(3)	0,3555(2)	C_{40}	0,3792(2)	0,4382(7)	0,4493(2)
C_{18}	-0,0175(2)	0,0161(7)	0,3577(2)	C_{39}	0,3652(3)	0,5954(8)	0,4123(2)
C_{19}	0,0226(2)	0,1714(6)	0,4004(2)	C_{38}	0,3163(2)	0,7612(9)	0,3932(2)
C_{20}	0,0971(2)	0,1588(7)	0,4393(2)	C_{37}	0,2809(2)	0,7773(8)	0,4111(2)
C_{21}	-0,0141(3)	0,3522(8)	0,4047(2)	C_{42}	0,4347(3)	0,2588(9)	0,4719(2)

TABLEAU III. 3 (suite)

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
H_2	0,259(3)	0,39(1)	0,089(3)	H_{23}	0,133(3)	0,22(1)	0,151(2)
H_3	0,303(3)	0,31(1)	0,179(3)	H_{24}	0,055(3)	0,19(1)	0,049(3)
H_4	0,380(3)	0,00(1)	0,234(3)	H_{25}	0,063(3)	0,48(1)	0,002(3)
H_6	0,362(3)	-0,12(1)	0,094(3)	H_{27}	0,227(3)	0,78(1)	0,159(3)
HO_1	0,254(3)	0,18(1)	0,515(3)	HO_4	0,223(3)	0,42(1)	0,238(3)
H_9	0,165(3)	-0,16(1)	0,241(2)	H_{30}	0,366(3)	-0,44(1)	0,272(2)
H_{10}	0,072(3)	-0,26(1)	0,242(2)	H_{31}	0,494(3)	-0,49(1)	0,332(3)
H_{11}	0,052(3)	-0,02(1)	0,290(2)	H_{32}	0,585(3)	-0,21(1)	0,404(3)
H_{13}	0,203(3)	0,42(1)	0,323(2)	H_{34}	0,400(3)	0,13(1)	0,352(2)
HO_2	0,259(3)	0,071(1)	0,277(2)	HO_5	0,282(3)	-0,27(1)	0,260(3)
H_{16}	0,117(3)	-0,29(1)	0,396(2)	H_{37}	0,248(3)	0,91(10	0,401(3)
H_{17}	-0,013(3)	--0,29(1)	0,325(2)	H_{38}	0,303(3)	0,87(1)	0,361(3)
H_{18}	-0,076(3)	0,03(1)	0,327(2)	H_{39}	0,391(3)	0,59(1)	0,397(3)
H_{20}	0,125(3)	0,28(1)	0,467(2)	H_{41}	0,347(3)	0,34(1)	0,492(2)
HO_3	0,224(3)	0,86(1)	0,471(2)	HO_6	0,277(3)	0,52(1)	0,500(3)

TABLEAU III.4

Les paramètres d'agitation thermique anisotrope et leurs écarts-type ($\times 10^4$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O_1	21 (1)	220 (10)	11 (1)	13 (2)	10 (1)	12 (2)
C_1	15 (1)	142 (13)	12 (1)	-6 (3)	10 (1)	3 (2)
C_2	18 (1)	157 (14)	15 (1)	-1 (3)	11 (1)	-2 (2)
C_3	30 (2)	204 (17)	18 (1)	-8 (4)	18 (1)	-8 (3)
C_4	28 (2)	193 (16)	15 (1)	-10 (4)	16 (1)	2 (3)
C_5	18 (1)	136 (14)	14 (1)	- 9 (3)	11 (1)	6 (2)
C_6	17 (1)	142 (13)	12 (1)	-2 (3)	10 (1)	1 (2)
C_7	28 (2)	188 (17)	15 (1)	16 (4)	12 (1)	19 (3)
O_2	18 (1)	129 (10)	15 (1)	1 (2)	12 (1)	1 (1)
C_8	14 (1)	86 (12)	8 (1)	-2 (3)	7 (1)	2 (2)
C_9	15 (1)	122 (13)	9 (1)	3 (3)	8 (1)	-2 (2)
C_{10}	18 (1)	124 (13)	9 (1)	-3 (3)	8 (1)	0 (2)
C_{11}	15 (1)	144 (14)	8 (1)	6 (3)	7 (1)	5 (2)
C_{12}	14 (1)	118 (13)	6 (1)	10 (3)	6 (1)	4 (2)
C_{13}	14 (1)	130 (13)	6 (1)	8 (3)	5 (1)	3 (2)
C_{14}	26 (1)	176 (15)	13 (1)	14 (3)	14 (1)	3 (3)
O_3	12 (1)	208 (10)	12 (1)	5 (2)	6 (1)	-20 (2)
C_{15}	13 (1)	132 (13)	10 (1)	5 (3)	7 (1)	-1 (2)
C_{16}	17 (1)	112 (12)	9 (1)	0 (3)	8 (1)	-4 (2)
C_{17}	19 (1)	130 (13)	10 (1)	-6 (3)	9 (1)	-2 (2)
C_{18}	18 (1)	132 (13)	10 (1)	-2 (3)	9 (1)	3 (2)
C_{19}	16 (1)	106 (12)	10 (1)	2 (3)	9 (1)	5 (2)
C_{20}	16 (1)	118 (13)	9 (1)	3 (3)	8 (1)	-5 (3)

TABLEAU III. 4 (suite)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O_4	33 (1)	209 (11)	12 (1)	-43 (3)	12 (1)	-7 (2)
C_{22}	18 (1)	129 (14)	13 (1)	- 9 (3)	11 (1)	- 8 (2)
C_{23}	25 (2)	131 (14)	19 (1)	-24 (3)	18 (1)	- 20 (3)
C_{24}	28 (2)	236 (17)	17 (1)	-49 (4)	17 (1)	- 35 (3)
C_{25}	26 (2)	261 (17)	15 (1)	-35 (4)	14 (1)	- 25 (3)
C_{26}	18 (1)	143 (14)	15 (1)	- 2 (3)	13 (1)	- 5 (2)
C_{27}	21 (1)	105 (13)	16 (1)	- 8 (3)	13 (1)	- 5 (2)
C_{28}	32 (2)	217 (17)	16 (1)	2 (4)	17 (1)	9 (3)
O_5	13 (1)	181 (10)	17 (1)	- 7 (2)	10 (1)	- 20 (2)
C_{29}	13 (1)	134 (13)	10 (1)	2 (3)	10 (1)	- 1 (2)
C_{30}	20 (1)	165 (14)	10 (1)	15 (3)	10 (1)	6 (3)
C_{31}	23 (2)	266 (18)	14 (1)	40 (4)	11 (1)	9 (3)
C_{32}	15 (1)	355 (20)	10 (1)	24 (4)	7 (1)	9 (3)
C_{33}	15 (1)	233 (15)	8 (1)	- 2 (3)	8 (1)	11 (2)
C_{34}	18 (1)	116 (13)	12 (1)	- 2 (3)	10 (1)	+ 2 (2)
C_{35}	22 (2)	338 (20)	15 (1)	-41 (4)	10 (1)	-13 (2)
O_6	19 (1)	198 (10)	12 (1)	18 (2)	10 (1)	+10 (2)
C_{36}	15 (1)	144 (14)	8 (1)	- 2 (3)	5 (1)	- 6 (2)
C_{37}	20 (2)	263 (17)	11 (1)	-20 (4)	8 (1)	-5 (3)
C_{38}	18 (2)	244 (17)	11 (1)	- 3 (4)	6 (1)	18 (3)
C39	16 (1)	160 (15)	11 (1)	1 (3)	4 (1)	9 (2)
C_{40}	17 (1)	154 (14)	11 (1)	- 5 (3)	8 (1)	-7 (2)
C_{41}	17 (1)	112 (13)	10 (1)	- 2 (3)	8 (1)	- 3 (2)
C_{42}	27 (2)	230 (17)	22 (1)	12 (4)	19 (1)	- 2 (3)

TABLEAU III. 5

Les magnitudes des axes principaux

	B_1 (Å^2)	B_2 (Å^2)	B_3 (Å^2)	B_{iso}		B_1 (Å^2)	B_2 (Å^2)	B_3 (Å^2)	B_{iso}
C_1	3,78	2,99	2,03	2,83	O_4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C_1	[illegible]	2,38	1,43	2,12	C_{22}	3,15	[illegible]	1,71	2,31
C_2	[illegible]	2,36	2,24	2,80	C_{23}	4,90	[illegible]	1,39	2,79
C_3	[illegible]	3,04	2,81	3,54	C_{24}	6,21	[illegible]	1,46	3,25
C_4	4,08	3,27	2,04	3,18	C_{25}	5,44	[illegible]	2,04	3,45
C_5	[illegible]	2,70	1,38	2,51	C_{26}	3,39	[illegible]	1,76	2,42
C_6	[illegible]	[illegible]	1,94	2,44	C_{27}	3,69	[illegible]	1,47	2,59
C_7	[illegible]	[illegible]	1,92	3,51	C_{28}	4,45	[illegible]	2,60	3,57
C_2	[illegible]	[illegible]	1,93	2,47	O_5	5,35	1,98	1,68	2,94
C_8	[illegible]	[illegible]	1,25	1,75	C_{29}	2,32	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C_9	[illegible]	[illegible]	1,66	1,97	C_{30}	3,45	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C_{1}	[illegible]	[illegible]	1,83	2,09	C_{31}	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C_{1}	[illegible]	[illegible]	1,62	2,11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,71	[illegible]
C_{1}	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2,46
C_{1}	[illegible]	1,88	1,36	1,95	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C_{1}	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,91	[illegible]	3,79
C_3	[illegible]	1,74	1,58	2,74	O_6	4,10	2,88	[illegible]	[illegible]
C_{1}	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2,22	[illegible]	[illegible]
C_{16}	2,51	2,15	1,50	1,96	C_{37}	5,40	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C_{17}	[illegible]	[illegible]	1,85	2,25	[illegible]	[illegible]	2,75	[illegible]	[illegible]
C_{18}	[illegible]	[illegible]	1,80	2,14	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C_{19}	2,32	2,00	1,42	1,96	C_{40}	3,02	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C_{20}	2,78	2,11	1,47	2,19	C_{41}	2,61	2,24	[illegible]	[illegible]
C_{21}	3,72	3,62	1,44	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Le tableau III. 6 donne les distances de chacun des atomes au plan moyen de la molécule. Ces distances, comparées aux écarts-type moyens sur la position du carbone (0,01 Å), sur celle de l'oxygène (0,07 Å), sur celle de l'hydrogène (0,13 Å), permettent de conclure à la planéité des cycles; mais on peut remarquer que pour les 6 molécules, le carbone du groupe méthyl s'écarte notablement du plan.

3 - Distances interatomiques et angles de valence

Les longueurs des liaisons sont reportées en figure 20 (σ = 0,015 Å) et les angles de valence en figure 21 ($\sigma = 1°$), nous reviendrons ultérieurement sur les déformations qu'on peut observer. Les longueurs des liaisons carbone hydrogène sont toutes comprises entre 0,98 et 1,13 Å, avec un écart-type de 0,13 Å.

4 - Liaisons hydrogène

Les distances entre atomes d'oxygène confirment l'existence de liaisons hydrogène. Deux séries de chaînes s'établissent parallèlement à l'axe binaire. La première est formée des molécules V, II, IV et des molécules translatées suivant l'axe $\vec{b}$, la deuxième concerne les molécules III, I* (déduite de I par l'opération de symétrie $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$), VI et les molécules translatées suivant $\vec{b}$.

La cohésion du cristal est donc supérieure suivant $\vec{b}$, qui coïncide avec la direction d'allongement des cristaux.

La disposition des molécules, projetées parallèlement à l'axe $\vec{b}$, suggère l'existence de pseudo axes ternaires hélicoïdaux, établissant une correspondance entre molécules liées par liaison hydrogène, comme cela se produit pour le phénol (19) et pour l'ortho-crésol. En fait, il n'en est rien, les orientation des plans moléculaires et la position des groupes méthyl infirment cette hypothèse. Le tableau III. 7 donne toutes les caractéristiques

TABLEAU III. 6

Distances des atomes aux plans moyens (Å)

O_1	0,010	O_2	0,004	O_3	0,001	O_4	-0,023	O_5	-0,011	O_6	0,015
C_1	-0,000	C_8	-0,000	C_{15}	0,010	C_{22}	0,009	C_{29}	0,003	C_{36}	-0,009
C_2	-0,007	C_9	-0,005	C_{16}	-0,004	C_{23}	0,020	C_{30}	0,012	C_{37}	-0,002
C_3	-0,004	C_{10}	0,002	C_{17}	-0,000	C_{24}	-0,004	C_{31}	-0,001	C_{38}	-0,003
C_4	0,012	C_{11}	0,003	C_{18}	-0,000	C_{25}	-0,021	C_{32}	-0,012	C_{39}	0,012
C_5	0,001	C_{12}	-0,000	C_{19}	-0,015	C_{26}	0,005	C_{33}	0,009	C_{40}	0,004
C_6	-0,012	C_{13}	-0,003	C_{20}	0,013	C_{27}	0,013	C_{34}	0,002	C_{41}	-0,009
C_7	0,057	C_{14}	0,047	C_{21}	-0,064	C_{28}	0,030	C_{35}	0,057	C_{42}	0,064
H_2	0,014	H_9	0,094	H_{16}	-0,060	H_{23}	0,055	H_{30}	-0,089	H_{37}	0,095
H_3	0,003	H_{10}	-0,039	H_{17}	-0,108	H_{24}	-0,000	H_{31}	0,013	H_{38}	-0,085
H_4	-0,058	H_{11}	0,045	H_{18}	-0,007	H_{25}	-0,128	H_{32}	-0,012	H_{39}	0,022
H_6	-0,078	H_{13}	0,069	H_{20}	0,084	H_{27}	0,019	H_{34}	-0,006	H_{41}	-0,069

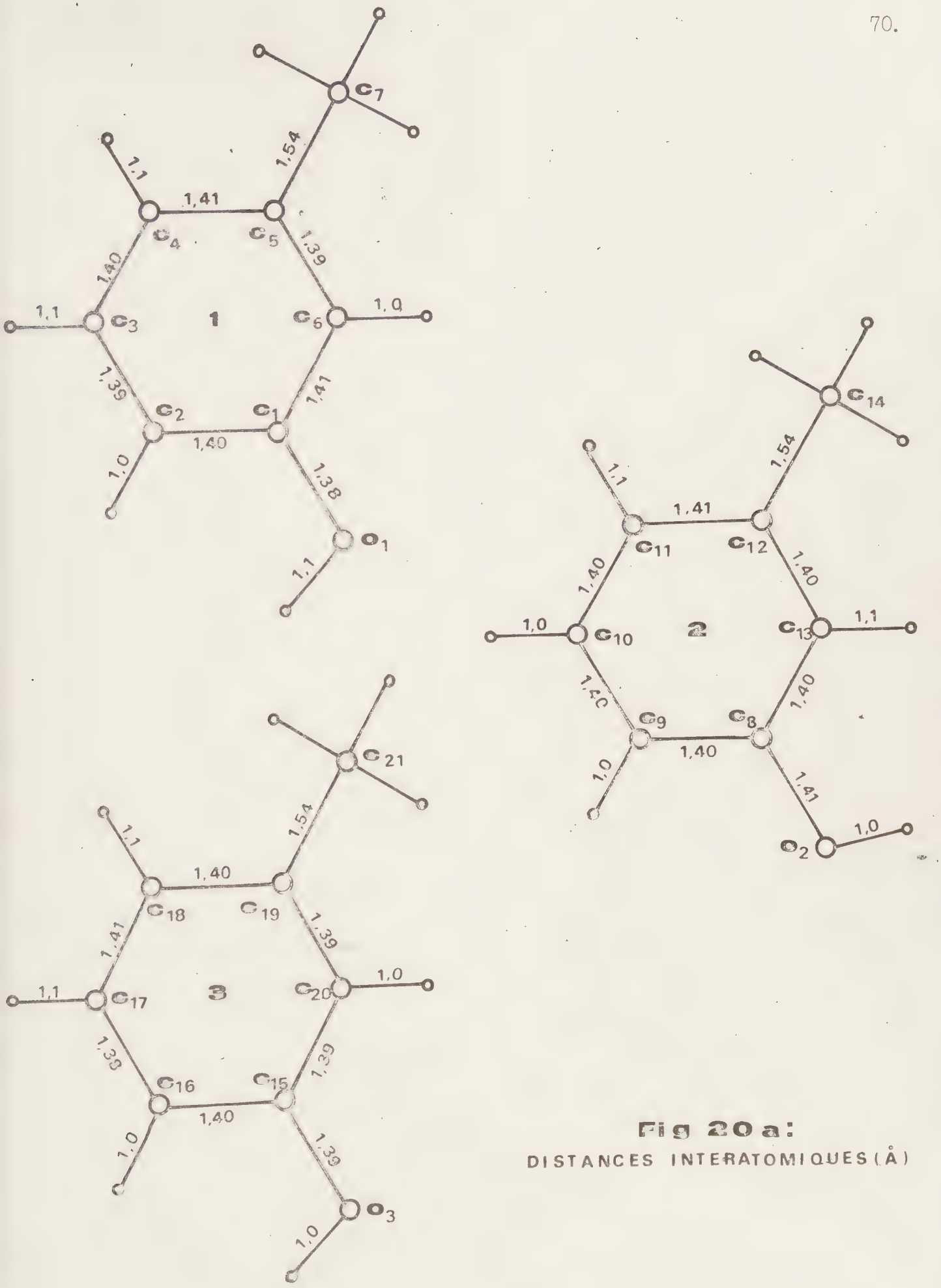


Fig 20 a:
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Fig 20 b :

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

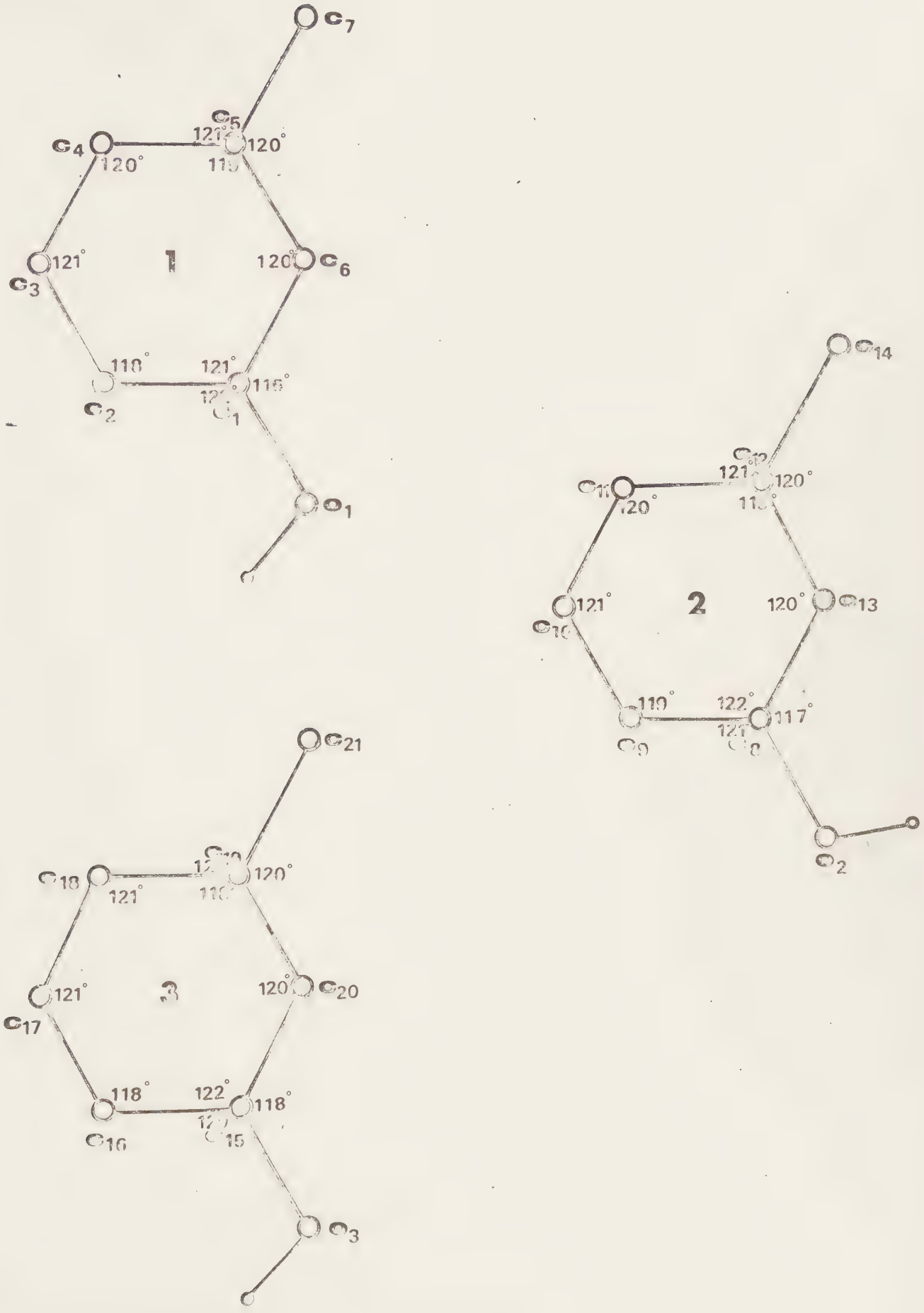


Fig 21a : ANGLES DE VALENCE

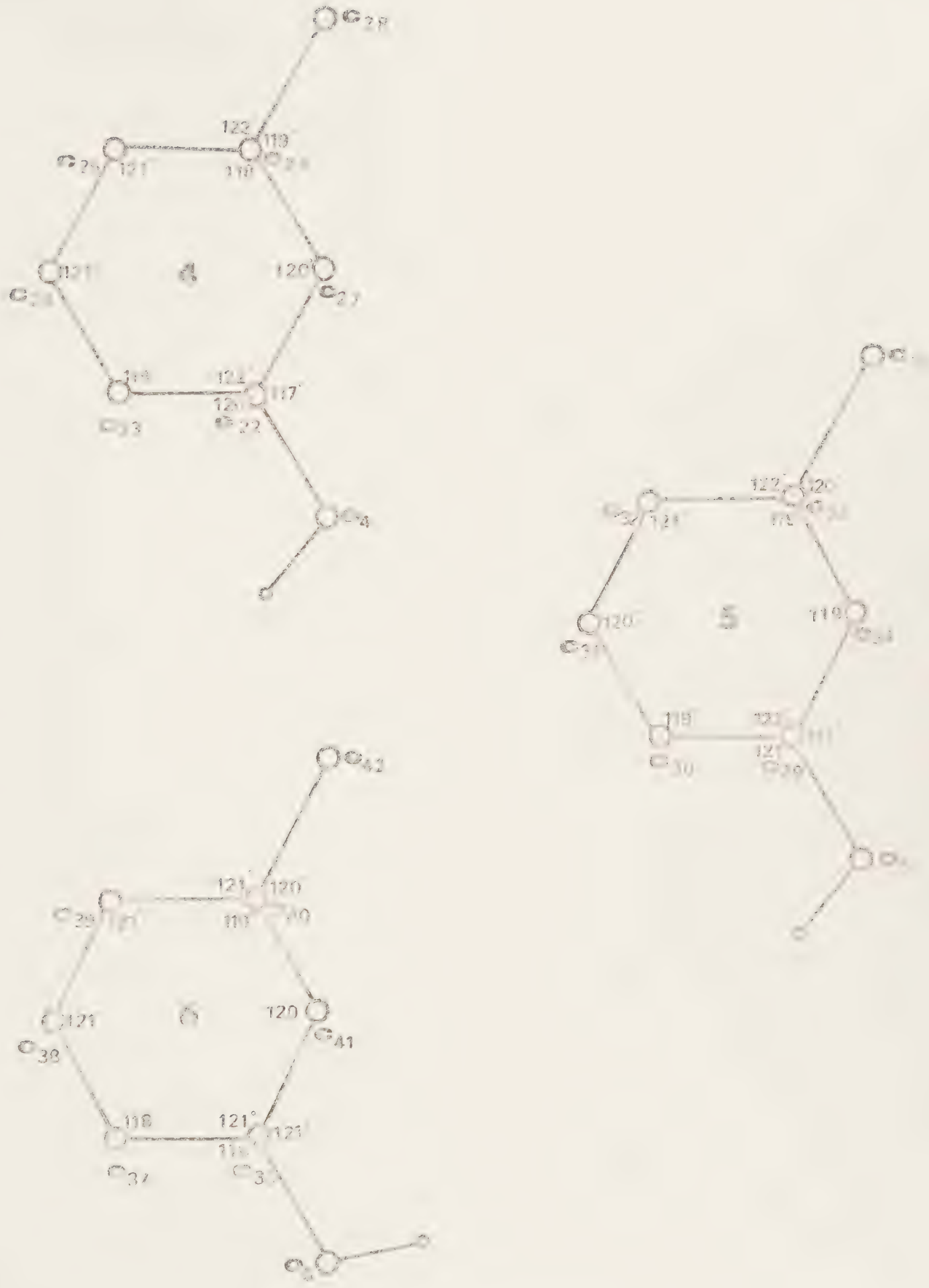


Fig 21 b : ANGLES DE VALENCE

TABLEAU III. 7

Longueurs et angles de liaisons hydrogène

	Mol. I	Mol. II	Mol. III	Mol. IV	Mol. V	Mol. [illegible]
O - O'	2,67(1)Å	2,68(1)Å	2,72(1)Å	2,68(1)Å	2,66(1)Å	2,71(1)Å
O - H	1,11 (13)	1,04 (13)	1,02 (13)	0,99(13)	1,02(13)	1,13(13)
O - H"	1,58 (13)	1,71 (13)	1,57 (13)	1,66(13)	1,65(13)	1,72(13)
O - H - O'	170°(30)°	170 (30)°	173 (33)°	165(30)°	163(27)°	169(30)°
H - O - O'	6 (23)	6 (23)	4 (25)	9 (23)	11 (20)	6 (23)
H - O' - O	4 (20)	4 (19)	2 (20)	5 (19)	7 (17)	4 (20)
C - O - H	114 (8)	107 (8)	113 (8)	119 (10)	104 (6)	116 (8)
C - O - H"	120 (6)	124 (6)	124 (6)	129 (6)	132 (6)	131 (6)
H" - O - H	119 (10)	119 (10)	120 (11)	112 (10)	123 (12)	108 (9)
Angle de OH et plan mol.	2	26	3	0	11	6
Angle de OH" et plan mol.	24	37	14	4	0	18

des liaisons hydrogène.

Outre ces liaisons, des contacts de Van der Waals assurent la cohésion du cristal, les distances interatomiques les plus courtes entre molécules voisines n'appartenant pas à une même chaîne sont 3,48 et 3,49 Å .

CHAPITRE IV

Comparaison entre différentes structures organiques semblables.

Nous avons obtenu, à l'issue de cette étude structurale, deux catégories d'informations, celles concernant les longueurs et les angles des liaisons intramoléculaires, celles concernant la façon dont les molécules sont liées entre elles.

Nous pouvons immédiatement faire une réserve au sujet de la première série de résultats : les écarts-type obtenus en fin d'affinement traduisent les erreurs attachées aux mesures expérimentales, mais ne tiennent pas compte de l'imperfection du modèle théorique adopté. En effet, pour calculer les facteurs de structure théoriques nous avons supposé les atomes indépendants et leurs vibrations harmoniques. Pour corriger les effets dûs aux vibrations, on considère souvent que la molécule réagit aux R X comme un solide indéformable.

En ce qui concerne les effets dûs aux liaisons, l'erreur provient de ce qu'on suppose sphériques les distributions d'électrons et qu'on ne fait pas intervenir les densités de liaisons que l'on ne peut rattacher à aucun noyau.

Ces effets de liaison affectant surtout les électrons de valence sont donc particulièrement importants lorsqu'ils concernent un atome d'hydrogène dont l'unique électron est un électron de valence. On peut ainsi expliquer que la longueur de la liaison C-H obtenue par diffraction des R.X soit systématiquement inférieure à celle qu'on trouve par diffraction des neutrons, car il y a migration des charges de l'atome d'hydrogène vers l'atome adjacent. Quant à l'asphéricité de la distribution électronique, elle est particulièrement importante pour un atome porteur d'un doublet libre, comme l'oxygène.

De toutes façons, en ce qui nous concerne,les erreurs dues à la méthode photographique que nous avons utilisée, rendraient très aléatoires les tentatives de corrections de ces effets.

Toutefois, certaines déformations du noyau benzénique, liées à la présence de certains substituants, sont suffisamment générales pour que nous ayions tenté de les recenser et de les expliquer.

I - Angles et liaisons intramoléculaires - Géométrie du noyau benzénique

L'angle théorique du benzène non substitué est de 120°, la longueur des liaisons C-C 1,393 Å . Nous avons constaté que l'angle intérieur au noyau benzénique ayant pour sommet l'atome de carbone porteur d'un groupement -OH est en général supérieur à 120°. Le tableau IV-1 donne la valeur de cet angle pour divers phénols. Dans tout ce qui suit, nous avons limité nos comparaisons aux composés dont la structure a été déterminée avec une précision suffisante (écart-type sur les angles inférieur à 1°).

Au contraire, pour les angles du noyau benzénique ayant pour sommet un atome porteur du groupe méthyl, on trouve en général des valeurs inférieures à 120° (tableau IV. 2).

Parmi les autres substituants (tableau IV-3), c'est le groupe nitro qui provoque les plus grandes déformations, dans le sens d'une augmentation de l'angle.

On observe,d'autre part, dans de nombreux dérivés méthylés du benzène (tableau IV-4), un raccourcissement net de la longueur de la liaison C-CH_3, par rapport à la valeur théorique de 1,54 Å .

Enfin on remarque que dans les crésols, de même que dans tous les phénols (tableau IV-5), la liaison C-OH est plus courte que dans les alcools aliphatiques (1,44 Å).

TROTTER (51) a attribué la déformation angulaire observée dans les dérivés nitrés du benzène à un changement d'hybridation du carbone. Dans son étude, qui ne s'appuyait que sur un nombre limité de composés de structure souvent imprécise, il établissait une corrélation entre angle et longueurs des liaisons : le changement d'hybridation du carbone porteur du groupe nitro amènerait les liaisons adjacentes

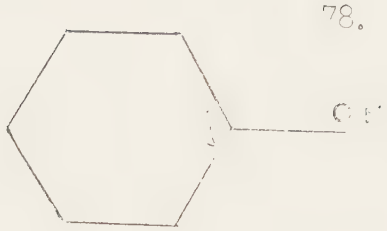
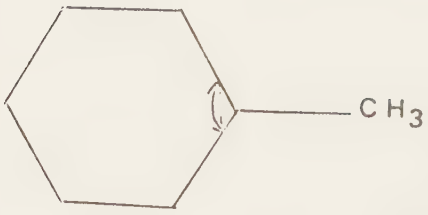


TABLEAU IV-1

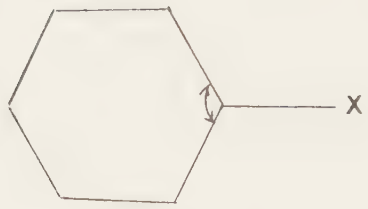
para-crésol (-150° C)	120°8 120°6	2 mol. ind.
ortho-crésol (-30° C)	122° 122° 122°	3 mol. indp.
méta-crésol (-100° C)	121° 122° 122° 122° 122° 121°	6 mol. ind.
DM-2,3 phénol (20) (-150°C)	123°4	
DM-2,3 phénol (20) (-150°C)	121°8	
DM-2,6 phénol (21)(-150° C)	122°7	
DM-3,4 phénol (22)(-150°C)	120°7 120°2 118°7	3 mol. ind.
pyrocatéchol (23) (25°C)	120°1 119°7	
phloroglucinol (24) (25°C)	122°0 122°0 122°0	
résorcinol (25) (complexe avec la quinone)	121°8	
α hydroquinone (26) (25°C)	120°9 121°1	
pyrogallol (27) (-150°C)	120°7 119°8 121°2	

TABLEAU IV.2



para crésol	117°8	2 mol.
	118°	ind.
ortho cresol	117°	3 mol.
	116°	ind.
	119°	
méta crésol	119°	
	119°	6 mol.
	118°	ind.
	118°	
	119°	
	119°	
DM-2,3 phénol(20)	118°5	
	113°1	
DM-2,5 phénol(20)	116°5	
	117°3	
DM-3,4 phénol(22)	118°	
	119°5	3 mol.
	120°3	ind.
	117°9	
	122°6	
	116°	
DM-2,6 phénol(21)	116°7	
	118°9	

TABLEAU IV-3



	OH	CH_3	NO_2	NH_2	COOH	Cl
p-nitrophénol α (28)	120°9		122°3			
p-nitrophénol β (29)	120°5		122°0			
p-nitrotoluène (30)		117°5	122°7			
acide p-nitro benzoïque (31)			122°6		119°8	
acide p-toluique (32)		118°5			118°7	
p-nitro aniline (33)			121°2	118°9		
p-chloro aniline (34)				118°8		122°2
acide o-nitro benzoïque (35)			124°3		115°7	
acide p-amino benzoïque (36)				118°9 119°7	118°1 118°5	
m-dinitrobenzène (37)			123°6			
chlorobenzène (38)						122°4
p-dichlorobenzène (39)						121°5
trinitroxylène (40)		114°2	127°2 122°4			
trinitrobenzène (41)			123°5 124°4 123°9 121°8 123°0 124°C			

TABLEAU IV-3 (suite)

	OH	CH_3	NO_2	NH_2	COOH	Cl
chloro-2 nitro-4 aniline (42)			122°9	116°7		123°3
dichloro-2,6 nitro-4 aniline(43)			122°0	115°2		122°9 123°0
acide amino-2 méthyl-3 benzoïque (44)		119°1		118°8	119°7	
acide téréphtalique (45)					120°4	
acide diméthyl-2,3 benzoïque (46)		117°4 117°4			121°3	
acide triméthyl-3,4,5 benzoïque (47)		119°2 120°6 119°6			119°7	
acide salicylique (48)	119°5				118°6	
acide dinitro-3,5 méthyl-4 benzoïque(49)		114°2	123°3 125°3		121°1	
p-chlorophénol α (50)	121°3 120°8					122°7 122°0

TABLEAU IV-4

Distances C - CH_3 exprimées en Å

p-crésol	1,514	acide diméthyl-2,3 benzoïque (46)	1,500
	1,520		1,529
o-crésol	1,51	acide triméthyl-3,4,5 benzoïque (47)	1,523
	1,50		1,526
	1,55		1,516
m-crésol	1,54	trinitroxylène (40)	1,495
	1 54		
	1,54	ac.amino-2 méthyl-3 benzoïque (44)	1,50
	1,54		
	1,54		
	$1,53_5$		
		p-nitrotoluène (30)	1,528
DM-2,3 phénol (20)	1,50		
	1,49	acide p-toluique (32)	1,514
	1,51		
DM-2,5 phénol (20)	1,50		
DM-2,6 phénol (21)	1,50		
	1,48	acide dinitro-3,5 méthyl-4 benzoïque (49)	1,518
DM-3,4 phénol (22)	1,52		
	1,48		
	1,52		
	1,48		
	1,51		
	1,51		

TABLEAU IV-5

Distances C - OH exprimées en Å

p-crésol	1,387 1,395
o-crésol	1,38 1,38 1,38
m-crésol	1,38 1,41 1 39 1,38 1,38 $1,39_5$
DM-2,3 phénol (20)	1,39
DM- 2,5 phénol (20)	1,40
DM- 2,6 phénol (21)	1,36
DM-3,4 phénol (22)	1,40 1,40 1,38
α hydroquinone (26)	1,392 1,394
pyrocatéchol (23)	1,369 1,373
phloroglucinol (24)	1,37 1,37 1,38
acide salicylique (48)	1,361
résorcinol (complexe) (25)	1,378
pyrogallol (27)	1,39 1,38 1,40
p-chlorophénol α (50)	1,383 1,385

du cycle, 1-2 et 6-1 à avoir un caractère s plus accentué, donc à être plus courtes, en même temps que l'angle $\widehat{2.1.6}$ deviendrait supérieur à 120°. Parallèlement les liaisons 2-3 et 5-6 s'allongeraient, ce qui est en contradiction avec les effets de résonance des électrons π.

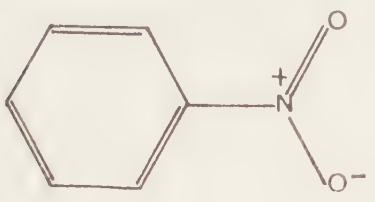
Cette influence d'un changement d'hybridation d'un atome sur les longueurs et les angles des liaisons adjacentes a été étudiée ultérieurement et appliquée avec succès à des composés aliphatiques par BENT (52), qui montre que le caractère s d'une orbitale hybride tend à se concentrer vers les voisins les plus électropositifs.

Il nous semble que l'allongement des liaisons 2-3 et 5-6, auquel fait allusion TROTTER, n'est pas inhérent à son modèle, puisque l'augmentation de $\widehat{2-1-6}$ n'implique pas une diminution des angles adjacents, donc un changement d'hybridation des atomes de carbone situés en 2, 3, 5 et 6. De plus, le raccourcissement des liaisons 1-2 et 6-1, dû au changement d'hybridation de l'atome porteur du groupe nitro, pourrait fort bien être compensé par un changement inverse des atomes de carbone adjacents.

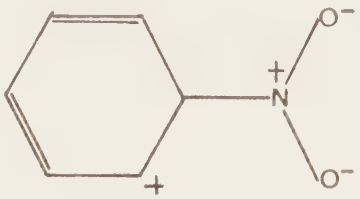
Si l'on se borne à expliquer les déformations angulaires, en les liant aux pouvoirs inducteurs donneur et accepteur des divers substituants, on peut justifier les rôles de NO_2, OH et des halogènes (augmentation de l'angle) par l'effet inducteur accepteur $-I\sigma$ et celui de CH_3 (diminution de l'angle) par l'effet inducteur donneur $+I\sigma$, par contre, la nette diminution de l'angle observé pour COOH et surtout pour NH_2, n'est pas explicable.

D'autres auteurs, étudiant des composés para substitués du benzène (32, 33, 34), ont expliqué le raccourcissement des liaisons 2-3 et 5-6 par des effets de résonance, lorsque des 2 substituants, l'un présente un caractère mésomère donneur (+ R), l'autre mésomère accepteur (- R), mais ils ont constaté que d'autres phénomènes devaient intervenir, puisque ce même raccourcissement est observé pour l'acide p-nitrobenzoïque (effet -R pour les 2 substituants). Enfin, ces auteurs n'ont pas porté attention aux déformations angulaires.

TROTTER, à propos de la structure de la N-N diméthyl p-nitro aniline (53) a supposé que les deux phénomènes pouvaient contribuer à modifier les longueurs des liaisons. Dans le nitrobenzène, par exemple, la structure de résonance II a une faible contribution par rapport à I , car le nombre de liaisons doubles y est inférieur.



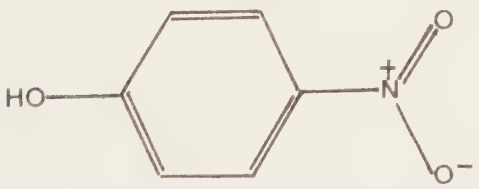
I



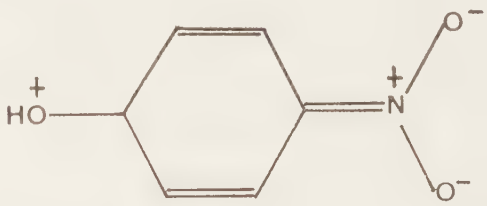
II

les différencesd'hybridation des orbitales σ du carbone sont alors principalement responsables des longueurs de liaisons observées.

Au contraire, lorsqu'interviennent à la fois deux substituants, l'un mésomère accepteur et l'autre mésomère donneur, comme par exemple dans le p-nitro phénol, les structures III et IV ont des contributions équivalentes et la résonance des électrons π vient s'ajouter aux changements d'hybridation des orbitales σ pour expliquer les longueurs des liaisons.



III



IV

Si l'on adopte ce point de vue, le raccourcissement de la liaison C-CH_3 peut s'expliquer par un effet de conjugaison entre les électrons π du cycle benzénique et les électrons σ des liaisons C-H (appelé parfois hyperconjugaison), mais aussi par le changement d'hybridation du carbone (effet inducteur donneur de CH_3), ce qui est en accord avec la déformation angulaire observée.

Au contraire, deux effets contradictoires s'exercent sur la liaison C-OH : la résonance (effet mésomère donneur de OH) qui lui confère un certain caractère de double liaison et dont l'influence est prépondérante et le changement d'hybridation du carbone (effet inducteur accepteur de OH) conduisant à une diminution du caractère s de cette liaison.

Tout ceci fait ressortir l'imperfection des modèles théoriques dont nous disposons; de plus, ceux-ci s'appliquent à des molécules isolées et ne tiennent pas compte des interactions existant à l'état solide (liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals, effets stériques).

II - Liaisons hydrogène

1 - Géométrie de la liaison hydrogène

On constate que les longueurs des liaisons hydrogène dans les crésols fluctuent entre 2,66 $\mathring{A}$ et 2,77 $\mathring{A}$, valeurs proches de celles d'autres phénols (tableau IV-6). La valeur moyenne que nous obtenons à partir des composés rassemblés dans le tableau IV-6 est de $2,737 \pm 0,11$ $\mathring{A}$, elle est un peu différente de celle donnée par PIMENTEL (56), $2,67 \pm 0,13$ $\mathring{A}$ et très voisine de celle des alcools aliphatiques, $2,74 \pm 0,06$ $\mathring{A}$. Il semble donc que la corrélation notée par PIMENTEL entre force acide et longueur moyenne des liaisons hydrogène dans la série, acides minéraux, acides carboxyliques, phénols, alcools, ne soit pas vérifiée. Même dans la série des phénols, l'absence de corrélation entre ces grandeurs suggère que les caractères géométriques des liaisons hydrogène sont gouvernés par des impératifs d'empilement moléculaire.

Il serait intéressant de replacer nos résultats dans le cadre des études qui ont été faites pour relier $\Delta\nu_{OH}$, le déplacement de la fréquence de vibration de valence O-H, avec la distance O ---O mesurée dans le cristal (57, 58) ; $\Delta\nu_{OH}$ représente la différence entre la fréquence obtenue pour le monomère et celle obtenue à l'état solide. Il serait bien sûr plus logique de relier $\Delta\nu_{OH}$ à la

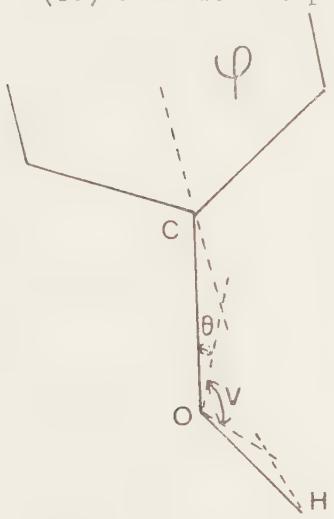
TABLEAU IV.6

Longueur des liaisons hydrogène en Å

composé	O - H --- O	composé	O-H--- O
p-crésol	2,661 2,706	p-chlorophénol (50)	2,77 2,79
o-crésol	2,74 2,75 2,77	p-chlorophénol (55)	2,81 2,78
m-crésol	3,67 2,68 2,73 2,68 2,66 2,71	pyrogallol (27)	2,75 2,74 5 2,75 2,85 2,71
DM-2,3 phénol(20)	2,80		
DM-2,5 phénol(20)	2,80		
DM-2,6 phénol(21)	2,80		
DM-3,4 phénol(22)	2,71 2,68 2,64		
résorcinol (54)	2,75 2,69		
hydroquinone (26)	2,84 2,83		
pyrocatéchol (23)	2,796 2,819		
phloroglucinol (24)	2,75 2,76 2,73		
phénol (19)	2,70 2,68		

longueur de la liaison O-H, mais nous avons vu la difficulté de localisation précise de l'hydrogène et d'autre part on a pu montrer qu'il y avait une corrélation entre les longueurs O --- O et O - H (56) dans certains cas où la diffraction des neutrons avait permis de placer l'hydrogène. De toutes façons, nous n'avons pas trouvé dans la littérature suffisamment de résultats concernant $\Delta\nu_{OH}$ des phénols à l'état solide pour étayer une telle étude.

Lorsque dans un phénol, l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle a pu être localisé, on constate qu'en général l'angle C - C - O situé du côté de cet hydrogène est supérieur à l'autre (tableau IV-7). Ce phénomène a été interprété par HIRSHFELD (59) comme une preuve du recouvrement non linéaire d'orbitales σ :



du fait de répulsions entre l'hydrogène et le carbone porteur du groupe hydroxyle, les axes de symétrie des orbitales de liaison ne sont pas dirigées suivant les vecteurs interatomiques, ils font entre eux un angle θ. Mais ici encore, il semble que toutes les suppositions soient permises, si l'on admet de faire varier à la fois θ et l'angle de valence V.

Le tableau IV-8 regroupe nos résultats et ceux de la littérature relatifs à la géométrie des liaisons hydrogène dans un certain nombre de phénols.

Etant donnée une molécule φ-OH qui joue le rôle de donneur de proton pour une autre molécule (φ-OH)' et d'accepteur pour (φ-OH)", la direction O - O' est peu inclinée sur le plan moléculaire, alors que O - O" s'en écarte en général davantage.

On constate que l'atome d'hydrogène ne s'éloigne pas de façon significative du plan de la molécule,que les atomes O - H ---O' ne sont pas alignés et que l'angle C - O - H est en général inférieur à 120° sans que l'écart soit toujours significatif.

TABLEAU IV-7

	α	β
p-crésol	122°5 120°5	116°7 118°7
[illegible]	[illegible] 131° 120°	[illegible] 117° 120°
m-crésol	122° 117° 120° 120° 121° 121°	116° 121° 118° 117° 117° 118°
DM-2,3 phénol	119°	117°8
DM-2,5 phénol	120°7	117°8
DM-2,6 phénol	120°	116°
DM-3,4 phénol	120°3 123°2 123°1	119° 116°6 118°2
phloroglucinol	121° 121° 121°	118° 118° 117°
p-nitrophénol α	122°4	116°8
p-nitrophénol β	123°0	116°5
pyrocatéchol	121°0 123°3	118°9 117°0
α hydroquinone	120°5 121°4	117°5 118°6
pyrogallol	123°5 122°6 120°9	115°8 117°6 117°8
résorcinol (complexe)	123°3	114°9

TABLEAU IV-8

	C - O H	angle de OH et du plan mol.	C - O H O'	C-O H H" O"	HO O' H" O"	angle de O-O' & plan mol.	angle de O-O" et plan mol.
p-crésol	115°	7°	127°	137°	92°	18°	32°
	120°	6°	111°	106°	88°	37°	45°
o-crésol	103°	14°	113°	140°	106°	6°	13°
	119	9°	114°	137°	106°	0°	17°
	118°	5°	112°	133°	105°	5°	25°
m-crésol	104°	2°	119°	124°	110°	2°	28°
	107°	26°	113°	129°	109°	28°	46°
	113°	3°	114°	124°	119°	6°	19°
	119°	0°	119°	126°	115°	10°	9°
	104°	11°	114°	129°	117°	9°	3°
	116°	8°	116°	132°	108°	2°	20°
DM-2,3 phénol	123°	9°	116°	99°	119°	17°	44°
DM-2,5 phénol	116°	15°	99°	134°	121°	33°	33°
DM-2,6 phénol	109°	19°	130°	101°	106°	16°	32°
DM-3,4 phénol	101	10°	116°	130°	113°	10°	17°
	109°	1°	113°	119°	117°	8°	62°
	116°	5°	115°	129°	100°	18°	79°
α hydroquinone	117°	4°					
	116°	4°					
phloroglucinol			107°	113°	115°	12°	11°
			112°	126°	119°	22°	27°
			113°	128°	111°	11°	20°

L'étalement des valeurs numériques relevées dans le tableau IV-8 n'a rien de surprenant et DONOHUE (60) a noté la même dispersion pour les liaisons hydrogène C = O --- H .

Les travaux théoriques concernant la géométrie des liaisons hydrogène sont actuellement limités à des systèmes beaucoup plus simples que les nôtres, dans lesquels entrent en jeu deux molécules seulement (61) par exemple $(HF)_2$, $(H_2O)_2$, H_2CO ---, H_2O --- etc... mais on a pu montrer que la direction d'approche du proton ne coïncidait pas forcément avec la direction du doublet libre de la molécule accepteur, l'angle correspondant dépend des diverses contributions à l'énergie de la liaison, en particulier des rôles respectifs de l'énergie électrostatique et de l'énergie de transfert de charge.

2 - Différents types d'association par pont hydrogène

Nous rencontrons dans les phénols divers types d'association par pont hydrogène.

Nous écarterons les composés dans lesquels plusieurs groupements hydroxyle peuvent participer aux liaisons et engendrer des enchaînements complexes.

- Tout d'abord, les molécules symétriquement liées par axe binaire hélicoïdal peuvent former des chaînes parallèles à celui-ci, c'est le cas des 2-3, 2-5 et 2-6 DM phénol, de l' α naphtol (62); dans l'o-crésol, les trois molécules indépendantes participent à trois séries de chaînes autour des axes ternaires hélicoïdaux.

- Les associations peuvent mettre en jeu des molécules indépendantes, c'est le cas du phénol où trois molécules s'associent pour former des chaînes autour de pseudo-axes ternaires hélicoïdaux parallèles à l'axe $\vec{a}$ de la maille, c'est le cas aussi du méta-crésol où l'on observe deux séries de telles chaînes.

- Les associations peuvent faire intervenir à la fois des molécules indépendantes et leurs transformées par symétrie, c'est le cas du β naphtol (63), du 3-5 D M phénol (64) et du p-chloro phénol α , où les liaisons s'établissent entre 2 molécules indépendantes et leurs transformées par plan miroir avec glissement.

- Enfin, plus rarement, on peut avoir des polymères. Dans le p-crésol et le p-chloro-phénol (dont une forme β métastable de structure très voisine de celle du p-crésol, a été étudiée récemment) on trouve des tétramères. Dans le 3-4 D M phénol on rencontre des hexamères constitués par 3 molécules indépendantes et les 3 molécules qui leur sont liées par opération d'inversion, l'hexagone ainsi constitué adopte une conformation "chaise". Dans ce dernier cas, les cristaux se présentent sous forme de prismes sans direction d'allongement alors que pour tous les autres on a des aiguilles, parallèles à la direction des enchaînements par liaison hydrogène, ou parallèles à la direction d'empilement des tétramères dans le para-crésol.

CONCLUSION

Au cours de cette étude structurale des trois crésols, nous avons pu préciser le mode d'association des molécules par liaison hydrogène. L'abaissement de la température nous a permis de localiser tous les atomes d'hydrogène, en particulier ceux des groupes hydroxyle, donc de comparer la géométrie de la liaison hydrogène dans les crésols et dans d'autres phénols. Seul l'emploi d'un diffractomètre automatique à basse température, associé à une étude de diffraction aux neutrons, permettrait d'améliorer la précision de ces résultats; il s'avèrerait indispensable dans de telles conditions de tenir compte des effets dûs aux vibrations et aux liaisons, donc d'élaborer de nouveaux modèles théoriques.

A la fin de notre exposé, nous nous sommes efforcée de faire une comparaison entre nos composés et d'autres composés de structure moléculaire semblable, afin de mettre en évidence des déformations pouvant admettre une explication commune. Nous avons pu montrer l'existence de telles déformations du noyau benzénique, liées à la présence de certains substituants, mais les difficultés que nous avons rencontrées pour les expliquer ont fait ressortir l'imperfection des modèles théoriques proposés.

En conclusion, notre travail constitue un apport à l'étude des liaisons hydrogène dans les phénols, en ce sens que nos résultats pourront servir de point de départ à d'autres travaux effectués dans des conditions expérimentales plus favorables et pouvant servir de support à l'élaboration de nouveaux modèles théoriques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) PATTERSON, A.L. (1935) Z. Krist. 90, 517

(2) VON ELLER, G. (1955) Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. 78, 157.

(3) BUSING, W.R. ; LEVY, H.A. (1962) Report ORNL-TM 305 Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennesse.

(4) RENAUD, M. ; FOURME, R. (1967) Acta Cryst. 22, 695.

(5) NGUYEN QUY DAO (1967) Programme de densité électronique tridimensionnelle pour IBM 1130. Thèse Paris.

(6) ROSSMAN, M. ; LIPSCOMB, W.N. (1958) Tetrahedron, 4, 291 .

(7) MERRER P. (1965) Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris.

(8) BUERGER, M.J. (1958) X Ray Cristallography, John Wiley, New-York.

(9) JACOBSON, R.A. ; WUNDERLICH, J.A. ; LIPSCOMB, W.N. (1961) Acta Cryst. 14, 598.

(10) WALLINO, M.J. (1969) Organomet Chem. , 20, 1 .

(11) RENAUD, M. ; FOURME, R. (1966) Bull. Soc. franç. Miner. Crist. 89 (2), 243 .

(12) JAMET, S. (1972) Thèse d'Etat Université de Paris VI.

(13) MAIN, P. ; WOOLFSON, M.M. (1963) Acta Cryst. 16, 731 .

(14) KARLE, J. ; HAUPTMAN, H. (1956) Acta Cryst. 9, 635

(15) KARLE, I.L. ; KARLE, J. (1966) Acta Cryst. 21, 849 .

(16) HAUPTMAN, H. ; KARLE , J. (1956) Acta Cryst. 9, 45

(17) GERMAIN, G. ; MAIN, P. ; WOOLFSON, M.M. (1971) Acta Cryst. A 27, 368 ;

(18) GERMAIN, G. ; MAIN, P. ; WOOLFSON, M.M. (1970) Acta Cryst B 26, 274 .

(19) GILLIER-PANDRAUD, H. (1967) Bull. Soc. Chim. Fr. 6, 1988 .

(20) NEUMAN, A. (1972) C.R. Acad. Sci. Paris, 274, série C, 948 .

(21) GILLIER-PANDRAUD, H. ; BECKER, P. ; LONGCHAMBON, F. ANTONA, D. (1972) C.R. Acad. Sci. Paris, 275, série C, 1495 .

(22) GILLIER-PANDRAUD, H. ; BECKER, P. ; VANDENBORRE, M.T. ; BOIS, C. (1973) C.R. Acad. Sci. Paris, 276, série C, 411.

(23) VON WUNDERLICH, H. ; MOOTZ, D. (1971) Acta Cryst. 27, 1684 .

(24) MAARTMANN-MOE, K. (1965) Acta Cryst. 19, 155 .

(25) ITO, T. ; MINOBE, M. ; SAKURAI, T. (1970) Acta Cryst. B 26, 1145.

(26) MAARTMANN-MOE, K. (1966) Acta Cryst. 21, 979 .

(27) BECKER, P. (1972) C.R. Acad. Sci. Paris, 274, série C, 1043.

(28) COPPENS, P. ; SCHMIDT, G.M.J. (1965) Acta Cryst. 18, 62.

(29) COPPENS, P. ; SCHMIDT, G.M.J. (1965) Acta Cryst. 18, 654 .

(30) BARVE, J.V. ; PANT, L.M. (1971) Acta Cryst. B 27, 1158 .

(31) TAVALE, S.S. ; PANT, L.M. (1971) Acta Cryst. B 27, 1479 .

(32) TAKWALE, M.G., PANT, L.M. (1971) Acta Cryst. B 27, 1152 .

(33) TRUEBLOOD, K.N. ; GOLDISH, E. ; DONOHUE, J. (1961) Acta Cryst. 14, 1009 .

(34) PALM, J.H. (1966) Acta Cryst. 21, 473 .

(35) SAKORE, T.D. ; TAVALE, S.S. ; PANT, L.M. (1967) Acta Cryst. 22, 720 .

(36) LAI, T.F. ; MARSH, R.E. (1967) Acta Cryst. 22, 885 .

(37) TROTTER, J. ; WILLISTON, C.S. (1966) Acta Cryst. 21, 285 .

(38) ANDRE, D. ; FOURME, R. ; RENAUD, M. (1971) Acta Cryst. B 27, 2371 .

(39) FRASSON, E. ; GARBUGLIO, C. ; BEZZI, S. (1959) Acta Cryst. 12, 126 .

(40) BRYDEN, J.H. (1972) Acta Cryst. B 28, 1395 .

(41) CHANG SUN CHOI ; ABEL, J.E. (1972) Acta Cryst. B 28, 193.

(42) Mc PHAIL, A.T. ; SIM, G.A. (1965) J. Chem. Soc. 227 .

(43) HUGUES, D.L. ; TROTTER, J. (1971) J. Chem. Soc. A, 13, 2181 .

(44) BROWN, G.M. ; MARSH, R.E. (1963) Acta Cryst. 16, 191 .

(45) BAILEY, M. ; BROWN, C.J. (1967) Acta Cryst. 22, 387 .

(46) SMITH, P. ; FLORENCIO, F. ; GARCIA BLANCO, S. (1971) Acta Cryst. B 27, 2255 .

(47) CANO, F.H. ; MARTINEZ CARRERA, S. ; GARCIA BLANCO, S. (1970) Acta Cryst. B 26, 972 .

(48) COCHRAN, W. (1953) Acta Cryst. 6, 260 .

(49) GRANT, D.F. ; RICHARDS, J.P.G. (1969) Acta Cryst. 25, 564.

(50) PERRIN, M. ; MICHEL, P. (1973) Acta Cryst. B 29, 253 .

(51) TROTTER, J. (1960) Tetrahedron, 8, 13 .

(52) BENT, H.A. (1961) J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 43 .

(53) MAK, T.C. W. ; TROTTER, J. (1965) Acta Cryst. 18, 68 .

(54) BACON, G.E. ; CURRY, N.A. (1956) Proc. Roy. Soc. 253 A, 552 .

(55) PERRIN, M. ; MICHEL, P. (1973) Acta Cryst. B 29, 258 .

(56) PIMENTEL, G.C. ; Mc CLELLAN, A.D. (1960) The Hydrogen Bond. Freeman, New-York .

(57) NAKAMOTO, J. ; MARGOSHES, M. ; RUNDLE, R.E. (1955) J. Am. Chem. Soc. 77, 6480 .

(58) PIMENTEL G.C. ; SEDERHOLM, C.H. (1956) J. Chem. Phys. 24, 639 .

(60) DONOHUE, J. , "Structural Chemistry and Molecular Biology" (1968) Freeman San Francisco .

(61) KOLLMAN, P.A. (1972) J. Am. Chem. Soc. 94 , 1837 .

(62) ROBINSON, B. ; HARGREAVES, A. (1964) Acta Cryst. 17, 944 .

(63) WATSON, H.C. ; HARGREAVES, A . (1958) Acta Cryst. 11, 556 .

(64) ANTONA, D. (1973) Thèse de 3ème cycle. Université de PARIS VI.

(59) HIRSHFELD, F.L. (1964) Israël J. Chem. 2, 87 .